



# Synthèse et caractérisation de matériaux polymères conducteurs protoniques pour membranes de pile à combustible

Xavier Thiry

## ► To cite this version:

Xavier Thiry. Synthèse et caractérisation de matériaux polymères conducteurs protoniques pour membranes de pile à combustible. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI041 . tel-01201861

**HAL Id: tel-01201861**

**<https://theses.hal.science/tel-01201861>**

Submitted on 18 Sep 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Xavier THIRY**

Thèse dirigée par **Dominique PICQ**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de  
Physicochimie des Matériaux et des Interfaces**

dans l'**École Doctorale Ingénierie Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production**

# Synthèse et caractérisation de matériaux polymères conducteurs protoniques pour membranes de pile à combustible

Thèse soutenue publiquement le **5 février 2013**  
devant le jury composé de :

**M. Jean-Yves SANCHEZ**

Professeur, INP Grenoble (Président)

**M. Daniel GRANDE**

Directeur de recherche, Université de Paris-Est Créteil Val-de-Marne  
(Rapporteur)

**M. Philippe CHAUMONT**

Professeur, Université de Lyon 1 (Rapporteur)

**Mme Maryse BACQUET**

Professeur, Université de Lille 1 (Examinatrice)

**M. Dominique PICQ**

Chargé de recherche, Université de Grenoble (Directeur de thèse)

**Mme Catherine MARESTIN**

Chargée de recherche, Université de Lyon 1 (Membre invité)





# Table des matières

<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>15</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>19</b>
<b>I. LA PEMFC.....</b>	<b>19</b>
<b>I.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT .....</b>	<b>19</b>
<b>I.2. LES COMPOSANTS DU CŒUR DE LA PILE.....</b>	<b>21</b>
I.2.1. LA MEMBRANE ELECTROLYTE POLYMERE. ....	21
I.2.2. LES ELECTRODES VOLUMIQUES. ....	21
I.2.3. LES PLAQUES BIPOLAIRES. ....	22
<b>I.3. LES PERFORMANCES DE LA PILE. ....</b>	<b>22</b>
<b>II. LES POLYMERES UTILISES POUR LA CONCEPTION DE MEMBRANES POUR LES PEMFC .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1. LES POLYMERES LINEAIRES.....</b>	<b>25</b>
II.1.1. LES POLYMERES PERFLUORES .....	25
II.1.1.a. Les différents polymères perfluorés utilisés en tant que membranes.....	25
II.1.1.b. Mécanisme de conduction protonique .....	26
II.1.2. LES POLYMERES AROMATIQUES ET HETEROCYCLIQUES.....	28
II.1.2.a. Les Polyimides sulfonés.....	28
II.1.2.b. Les poly (aryl éther)s sulfonés.....	31
1. Les polysulfones sulfonés.....	31
2. Les Poly Ether Ether Cétone sulfonés (SPEEK) .....	35
3. Autres poly(aryl éther)s sulfonés .....	38
II.1.2.c. Les poly benzimidazoles (PBI) sulfonés.....	39
II.1.2.d. Les poly phénylènes sulfonés.....	43
<b>II.2. LES RESEAUX SEMI-INTERPENETRES .....</b>	<b>45</b>
II.2.1. POLYMERE LINEAIRE CONDUCTEUR PROTONIQUE + RESEAU NON CONDUCTEUR PROTONIQUE .....	47
II.2.1.a. A partir de Nafion® .....	47
II.2.1.b. A partir d'autres ionomères linéaires.....	51

1. A partir de PAMPS .....	51
2. A partir de polyimide sulfoné.....	54
3. A partir de PEEK sulfoné .....	56
II.2.2. POLYMERE LINEAIRE NON CONDUCTEUR PROTONIQUE + RESEAU CONDUCTEUR PROTONIQUE.....	58
II.2.3. POLYMERE LINEAIRE CONDUCTEUR PROTONIQUE + RESEAU CONDUCTEUR PROTONIQUE .....	65

## **CONCLUSION ..... 69**

## **REFERENCES..... 71**

# **CHAPITRE 2 : SYNTHÈSE DE MONOMÈRES TFVE .....77**

## **I. SYNTHÈSE DE FONCTIONS TRIFLUOROVINYLETHÉR, GENERALITÉS..... 81**

### **I.1. RÉACTION DE FLUOROALKYLATION ..... 82**

### **I.2. RÉACTION DE DESHALOGENATION..... 83**

## **II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE MONOMÈRES BIS-TFVE . 85**

### **II.3. PAR VOIE CONVENTIONNELLE..... 85**

### **II.4. À PARTIR D'UN PRÉCURSEUR MONOFONCTIONNEL ..... 86**

### **II.5. MONOMÈRES BIS-TFVE SYNTHÉTISÉS ..... 90**

## **III. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES TRIS-TFVE ..... 95**

### **III.1. PAR TRIFONCTIONNALISATION D'UN PRÉCURSEUR MONO-TFVE ..... 97**

### **III.2. PAR VOIE CONVENTIONNELLE ..... 101**

## **IV. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES BIS-TFVE SULFONES..... 103**

### **IV.1. PAR SULFONATION DIRECTE D'UN PRÉCURSEUR BIS-TFVE ..... 104**

#### **IV.1.1. AVEC DES AGENTS DE SULFONATION "CLASSIQUES" ..... 104**

#### **IV.1.2. À PARTIR D'UN INTERMÉDIAIRE ORGANOMÉTALLIQUE..... 105**

##### **IV.1.2.a. À partir d'un précurseur bromé..... 108**

##### **IV.1.2.b. À partir d'un dérivé déficient en électrons..... 109**

<b>IV.2. PAR ELIMINATION SUR UN PRECURSEUR COMPORTANT UNE FONCTION SULFONIQUE PROTEGEE .....</b>	<b>112</b>
IV.2.1. SYNTHESE D'UN PRECURSEUR FLUOROALKYLE PORTANT DES FONCTIONS CHLORURE DE SULFONYLE .....	113
IV.2.2. SYNTHESE A PARTIR D'UN PRECURSEUR PORTANT DES FONCTIONS FLUORURE DE SULFONYLE .....	115
IV.2.2.a. Formation du fluorure de sulfonyle.....	115
IV.2.2.b. Réaction de déshalogénéation.....	117
IV.2.3. SYNTHESE A PARTIR D'UN PRECURSEUR PORTANT DES FONCTIONS ESTER SULFONIQUE. ....	118
IV.2.3.a. Synthèse de l'ester sulfonique.....	119
IV.2.3.b. Réaction de déshalogénéation.....	123
IV.2.3.c. Régénération des fonctions sulfoniques.....	125
<b><u>CONCLUSION .....</u></b>	<b><u>131</u></b>
<b><u>REFERENCES.....</u></b>	<b><u>132</u></b>

## **CHAPITRE 3 : SYNTHESE DE PFCB LINEAIRES .....137**

<b><u>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u></b>	<b><u>141</u></b>
I.1. GENERALITES.....	141
I.2. REACTIVITE DES FONCTIONS TFVE, FORMATION DES CYCLES HEXAFLUOROCYCLOBUTANE .....	143
I.3. MODE DE SYNTHESE DE POLY(PERFLUOROCYCLOBUTANE)S .....	144
I.3.1. A PARTIR DE MONOMERES CONTENANT LE MOTIF HEXAFLUOROCYCLOBUTANE.....	145
I.3.2. PAR CYCLODIMERISATION $2\pi + 2\pi$ DE MONOMERES BIS-TFVE .....	147
I.4. ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA POLYMERISATION ET DES STRUCTURES OBTENUES.....	147
I.4.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	147
I.4.2. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE).....	149
I.4.3. RAMAN .....	149
<b><u>II. SYNTHESE ET CARACTERISATION DE PFCB LINEAIRES .....</u></b>	<b><u>150</u></b>
II.1. ETUDE DE LA POLYMERISATION DES MONOMERES PAR DSC.....	150
II.1.1. PHENOMENE DE FUSION.....	152

II.1.2.	REACTION DE POLYCONDENSATION.....	153
II.1.3.	TRANSITION VITREUSE .....	153
<b>II.2.</b>	<b>SYNTHESE DE POLYMERES PFCB LINEAIRES .....</b>	<b>154</b>
II.2.1.	PAR POLYMERISATION EN MASSE .....	154
II.2.2.	PAR POLYMERISATION DANS UN SOLVANT .....	155
<b><u>III.</u></b>	<b><u>SYNTHESE DE PFCB LINEAIRES SULFONES .....</u></b>	<b><u>158</u></b>
III.1.	PAR POST-SULFONATION.....	158
<b>III.2.</b>	<b>PAR COPOLYMERISATION DE MONOMERES SULFONES .....</b>	<b>162</b>
III.2.1.	ETUDE DE LA COPOLYMERISATION PAR DSC .....	164
III.2.2.	COPOLYMERISATION DES MONOMERES 4,4'-TFVE ET 4,4'-TFVE-SP .....	165
III.2.3.	ANALYSES THERMIQUES DES POLYMERES OBTENUS .....	172
III.2.4.	REGENERATION DES FONCTIONS SULFONIQUES.....	173
III.2.5.	ESSAI DE REGENERATION DES FONCTIONS SULFONIQUES SUR UN FILM DE POLYMERE.....	178
	<b><u>CONCLUSION .....</u></b>	<b><u>179</u></b>
	<b><u>REFERENCES.....</u></b>	<b><u>180</u></b>

## **CHAPITRE 4 : ELABORATION DE RESEAUX SEMI-IPN ..185**

<b><u>I.</u></b>	<b><u>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE RESEAUX PFCB .....</u></b>	<b><u>189</u></b>
I.1.	MISE AU POINT DU PROTOCOLE DE SYNTHESE.....	189
I.2.	DETERMINATION DE L'AVANCEMENT DE LA REACTION PAR RMN <sup>19</sup> F.....	191
I.3.	SYNTHESE ET CARACTERISATION DE RESEAUX PFCB .....	193
<b><u>II.</u></b>	<b><u>SYNTHESE D'UN POLY ARYL ETHER CETONE SULFONE .....</u></b>	<b><u>196</u></b>
<b><u>III.</u></b>	<b><u>ELABORATION DE RESEAUX SEMI-INTERPENETRES .....</u></b>	<b><u>200</u></b>
III.1.	METHODE DE SYNTHESE .....	200

<b>III.2. MORPHOLOGIE DES MEMBRANES.....</b>	<b>202</b>
III.2.1. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE.....	203
III.2.2. INFLUENCE DE L'AVANCEMENT DU PREPOLYMER PFCB .....	204
<b>III.3. ANALYSES THERMIQUES .....</b>	<b>206</b>
III.3.1. STABILITE THERMIQUE.....	206
III.3.2. ANALYSE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).....	207
III.3.3. ANALYSES THERMOMECANIQUES (TMA) .....	207
III.3.4. ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) .....	208
<b>III.4. MESURES DE GONFLEMENT .....</b>	<b>213</b>
<b>III.5. MESURES DE CONDUCTIVITE .....</b>	<b>219</b>
<b><u>CONCLUSION .....</u></b>	<b><u>223</u></b>
<b><u>REFERENCES.....</u></b>	<b><u>224</u></b>
<b><u>CONCLUSION GENERALE .....</u></b>	<b><u>225</u></b>
<b><u>PARTIE EXPERIMENTALE .....</u></b>	<b><u>229</u></b>
<b><u>I. APPAREILLAGE UTILISE.....</u></b>	<b><u>233</u></b>
<b><u>II. SYNTHESE DE MONOMERES.....</u></b>	<b><u>237</u></b>
<b><u>III. SYNTHESE ET MISE EN ŒUVRE DES MACROMOLECULES.....</u></b>	<b><u>248</u></b>
<b><u>IV. ELABORATION DES RESEAUX.....</u></b>	<b><u>250</u></b>
<b><u>V. MESURE DE GONFLEMENT .....</u></b>	<b><u>252</u></b>
<b><u>ANNEXES .....</u></b>	<b><u>253</u></b>
<b><u>RESUME .....</u></b>	<b><u>263</u></b>





## LISTE DES ABREVIATIONS

### Généralités :

PAC	Pile à combustible
PEMFC	Pile à combustible à membrane électrolyte polymère
DMFC	Pile à combustible directe au méthanol
semi-IPN (ou SIPN)	Réseau semi-interpénétré

### Structures macromoléculaires :

sPEEK (ou SPEEK)	Poly éther éther cétone sulfoné
PFCB	Poly (aryl éther perfluorocyclobutane)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PBI	Poly benzimidazole
PAMPS	Poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique acide)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
PVA	Polyvinylalcool

### Caractérisation des polymères :

CEI	Capacité d'échange ionique
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
T <sub>α</sub>	Température de transition de relaxation mécanique

### Composés chimiques :

TFVE	trifluorovinyléther
bis-TFVE	Composé bis-trifluorovinyléther
tris-TFVE	Composé tris-trifluorovinyléther
biphénol 4,4'	4,4'-dihydroxy-biphényle
bisphénol 6F	2,2-Bis(4-hydroxyphényl)hexafluoropropane
bisphénol S	bis(4-hydroxyphényl)-sulfone
n-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
t-BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
DABCO	1,4-diazabicyclo-(2.2.2)-octane
DVB	divinylbenzène

### Appareillage :

DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
TMA	Analyse thermomécanique
TEM	Microscope électronique en transmission
AFM	Microscope à force atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
DMA	Analyse mécanique dynamique
RMN	Résonance magnétique nucléaire

### Solvants :

NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMAc	Diméthyl acétamide

**N. B. :** Les représentations des principales molécules utilisées dans ce manuscrit ainsi que leurs acronymes respectifs sont reportés en dernière page.



---

# INTRODUCTION

---



La prise de conscience d'un changement climatique lié aux activités humaines date d'une trentaine d'années. Elle s'est concrétisée lors du sommet de la Terre de Rio de Janeiro en 1992 durant lequel une Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques a été signée. Les objectifs établis lors de cette conférence ont été les prémices d'une volonté commune qui a abouti, en 1997, à la signature du protocole de Kyoto, un engagement visant à une diminution de l'émission des gaz à effet de serre.

Ces préoccupations environnementales, accentuées par un réchauffement climatique croissant, la crainte d'accidents nucléaires, la toxicité des déchets que produit l'énergie nucléaire..., ainsi que l'épuisement des ressources fossiles, rendent désormais incontournable le développement des énergies renouvelables.

Dès lors, de nombreux types d'énergies vertes ont fait l'objet d'un essor considérable : l'énergie solaire (thermique et photovoltaïque), l'énergie éolienne, l'énergie géothermique, l'énergie hydraulique (marémotrice, hydroélectrique...), l'énergie obtenue à partir de la biomasse, etc..

Le développement de la pile à combustible (PAC) à hydrogène s'inscrit dans cette démarche puisque, à l'inverse des moteurs thermiques qui rejettent du dioxyde de carbone et des oxydes d'azote, elle ne rejette que de l'eau à partir de ressources renouvelables : l'hydrogène et l'oxygène.

Parmi les différents types de piles existantes, la pile à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) présente des spécificités qui la rendent particulièrement intéressante quant à son utilisation en tant que moteur d'automobiles. Son utilisation massive permettrait une réduction significative de l'émission des gaz à effet de serre et serait une alternative renouvelable au moteur thermique à essence.

Un des éléments clefs au bon fonctionnement des PEMFC est sa membrane électrolyte polymère. A l'heure actuelle, le matériau le plus utilisé pour remplir cette fonction est le Nafion<sup>®</sup>, synthétisé par Dupont depuis les années 1960. Outre ces propriétés conductrices, l'intérêt suscité par ce polymère est notamment dû à son inertie chimique et thermique. Son prix élevé et sa durée de vie dans les conditions d'utilisation à hautes températures demeurent toutefois un frein à un usage commercial en tant que membrane de PAC. La recherche de nouveaux matériaux conducteurs protoniques à un coût moins élevé et/ou plus performants est donc essentielle au développement des PAC.

Dans ce sens, de nombreux polymères conducteurs ont été conçus. Bien que possédant des propriétés conductrices intéressantes, la plupart d'entre eux pâtissent de leurs faibles propriétés mécaniques, notamment causées par un gonflement en eau excessif dans les conditions de fonctionnement des PEMFC.

Notre stratégie, basée sur une approche relativement récente, consiste à associer plusieurs macromolécules dans un matériau réticulé en incorporant un polymère linéaire sulfoné connu pour ses bonnes propriétés conductrices à un réseau tridimensionnel lui permettant d'améliorer ses propriétés mécaniques dans une structure dite semi-interpénétrée.

Le choix précis des différents types de structures macromoléculaires impliquées dans ce travail sera défini à la fin de la partie bibliographique.

Ce projet de thèse, effectué au LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de physicochimie des Matériaux et des Interfaces), s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR, le projet AMEIRICC (Assemblages Membrane Electrode Innovants à base de Réseaux Interpénétrés Co-Continus) coordonné par le CEA de Grenoble et en collaboration avec les laboratoires LPPI, LMPB, IAM, le SPrAM et la société ERAS labo.

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres. Après de brèves généralités concernant les PAC, le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique de différentes membranes électrolytes polymères. Tout d'abord, les principaux polymères linéaires sulfonés utilisés à ce jour pour cette application seront présentés. Puis, un état de l'art des différentes structures semi-interpénétrées conductrices protoniques sera effectué.

La seconde partie du mémoire présente le travail de chimie organique préalable qui a permis l'obtention des monomères précurseurs nécessaires à la suite de l'étude. Les synthèses multi-étapes de différents types de précurseurs seront décrites.

La synthèse macromoléculaire des monomères ainsi élaborés sera ensuite abordée dans le troisième chapitre de ce manuscrit. Les propriétés des polymères obtenus seront caractérisées par différentes techniques.

Enfin, la quatrième partie du mémoire est consacrée à la synthèse et la caractérisation de matériaux semi-interpénétrés conducteurs protoniques. La méthode d'élaboration des membranes et leurs propriétés seront détaillées.

---

# **CHAPITRE 1**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---





<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>19</b>
<b>I. LA PEMFC.....</b>	<b>19</b>
<b>I.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT .....</b>	<b>19</b>
<b>I.2. LES COMPOSANTS DU CŒUR DE LA PILE.....</b>	<b>21</b>
I.2.1. LA MEMBRANE ELECTROLYTE POLYMERE. ....	21
I.2.2. LES ELECTRODES VOLUMIQUES. ....	21
I.2.3. LES PLAQUES BIPOLAIRES. ....	22
<b>I.3. LES PERFORMANCES DE LA PILE. ....</b>	<b>22</b>
<b>II. LES POLYMERES UTILISES POUR LA CONCEPTION DE MEMBRANES POUR LES PEMFC .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1. LES POLYMERES LINEAIRES.....</b>	<b>25</b>
II.1.1. LES POLYMERES PERFLUORES .....	25
II.1.1.a. Les différents polymères perfluorés utilisés en tant que membranes.....	25
II.1.1.b. Mécanisme de conduction protonique .....	26
II.1.2. LES POLYMERES AROMATIQUES ET HETEROCYCLIQUES.....	28
II.1.2.a. Les Polyimides sulfonés.....	28
II.1.2.b. Les poly (aryl éther)s sulfonés.....	31
II.1.2.c. Les poly benzimidazoles (PBI) sulfonés.....	39
II.1.2.d. Les poly phénylènes sulfonés.....	43
<b>II.2. LES RESEAUX SEMI-INTERPENETRES .....</b>	<b>45</b>
II.2.1. POLYMERE LINEAIRE CONDUCTEUR PROTONIQUE + RESEAU NON CONDUCTEUR PROTONIQUE .....	47
II.2.1.a. A partir de Nafion® .....	47
II.2.1.b. A partir d'autres ionomères linéaires.....	51
II.2.2. POLYMERE LINEAIRE NON CONDUCTEUR PROTONIQUE + RESEAU CONDUCTEUR PROTONIQUE.....	58
II.2.3. POLYMERE LINEAIRE CONDUCTEUR PROTONIQUE + RESEAU CONDUCTEUR PROTONIQUE .....	65
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>71</b>



## INTRODUCTION

Bien que sa découverte, par Sir William Grove[1], date de 1839, il faudra attendre plus d'un siècle et les travaux de F.T. Bacon[2] pour voir la concrétisation du concept de la pile à combustible (PAC). Mais ce n'est que dans les années 60, dans le cadre des programmes Gemini et Apollo, que ce système sera utilisé comme source d'alimentation électrique des capsules spatiales. A partir des années 80, grâce à l'amélioration importante de ses performances, cette source d'énergie va prendre un essor considérable et relancer le développement des véhicules électriques tout en stimulant d'autres activités de développement dans le domaine du stationnaire et des applications nomades.

Une pile à combustible est constituée de plusieurs monocellules électrochimiques assemblées entre elles. Le nombre et la dimension des cellules déterminent la puissance de la pile. Chacune est constituée de deux parties séparées par un électrolyte.

Le combustible utilisé, la nature de l'électrolyte, et la température de fonctionnement sont fonctions du domaine d'application de la pile. Ainsi pour des applications stationnaires, on retrouvera préférentiellement les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), les piles à carbonate fondu (MCFC) ou encore les piles à l'acide phosphorique (PAFC). Pour les applications embarquées, les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) sont préférées. Dans ces piles, deux combustibles sont principalement utilisés : l'hydrogène et le méthanol. Les travaux effectués au cours de cette thèse sont destinés aux piles à hydrogène.

## I. LA PEMFC

### I.1. Principe de fonctionnement

Chaque cellule électrochimique de la PEMFC est constituée de deux électrodes, une anode et une cathode, séparées par un électrolyte qui est en général un polymère conducteur ionique. (Figure 1).

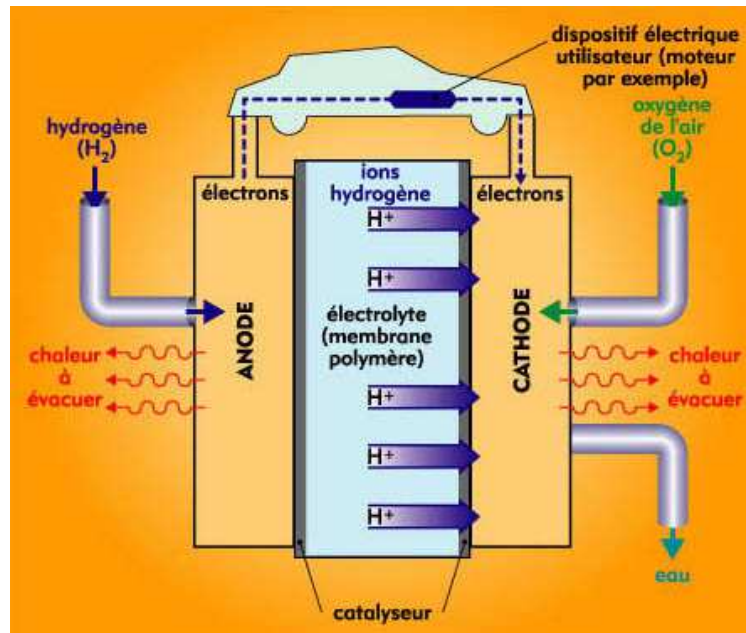
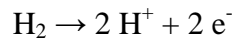


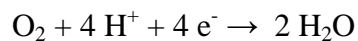
Figure 1. Schéma du fonctionnement d'une PEMFC.

Ce type de pile permet la transformation d'une énergie chimique en énergie électrique grâce à deux réactions d'oxydo-réduction simultanées :

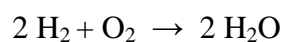
- A l'anode, le combustible (l'hydrogène) est oxydé, libérant ainsi des protons et des électrons selon la demi équation suivante :



- Dans la mesure où les protons formés peuvent être transportés à la cathode à travers la membrane et que les électrons sont acheminés via un circuit électrique extérieur vers la cathode, l'oxydant (l'oxygène) peut y être réduit selon la demi-équation :



La réaction globale conduit donc à la synthèse de l'eau et induit la production d'un courant électrique :



## **I.2. Les composants du cœur de la pile.**

### ***I.2.1. La membrane électrolyte polymère.***

La membrane, dont la fonction principale est le transport des protons, joue également le rôle de séparateur physique des deux compartiments de la cellule. Elle doit être capable d'empêcher la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène, être résistante chimiquement, pour fonctionner dans un environnement à la fois réducteur coté anode et oxydant coté cathode, et doit aussi pouvoir supporter des effets thermiques et mécaniques.

Pour satisfaire l'ensemble de ces fonctions, les polymères devront donc présenter la combinaison de propriétés suivantes :

- Une bonne conductivité ionique
- De bonnes propriétés mécaniques
- Une stabilité thermique
- Une inertie chimique
- Une faible perméabilité aux gaz
- Un gonflement limité à l'eau

Le transport protonique est généralement assuré par des fonctions acides sulfoniques présentes sur les ionomères. Les polymères sont donc caractérisés par une grandeur permettant de quantifier le nombre de protons susceptibles d'être échangés par gramme de polymère : la capacité d'échange ionique (CEI), exprimée en  $\text{méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ .

### ***I.2.2. Les électrodes volumiques.***

Les électrodes volumiques, siège des réactions d'oxydo-réduction, sont constituées de deux couches : une couche de diffusion et une couche active (Figure 2).

En ce qui concerne les électrodes commercialement disponibles, la couche de diffusion est composée de carbone et de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle permet d'assurer la distribution des gaz vers la couche active.

La couche active, quant à elle, est composée d'un catalyseur (platine sur carbone) et d'un polyélectrolyte. Le catalyseur a pour rôle d'augmenter la cinétique des réactions d'oxydoréduction. Le polyélectrolyte permet l'adhérence de la membrane aux électrodes et garantit le triple contact gaz/électrolyte/électrodes primordial pour le bon fonctionnement de la pile.

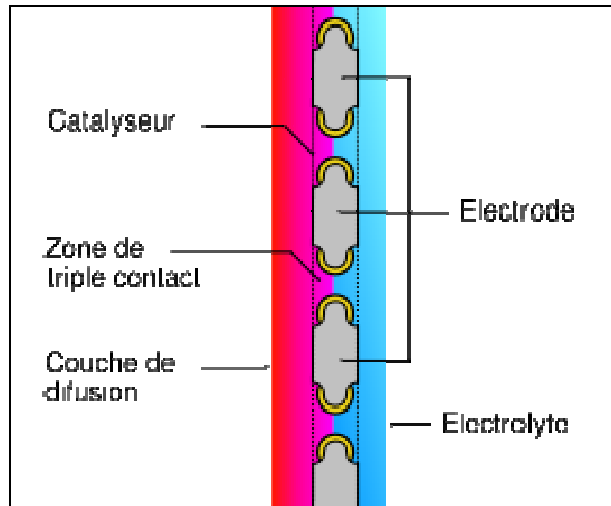


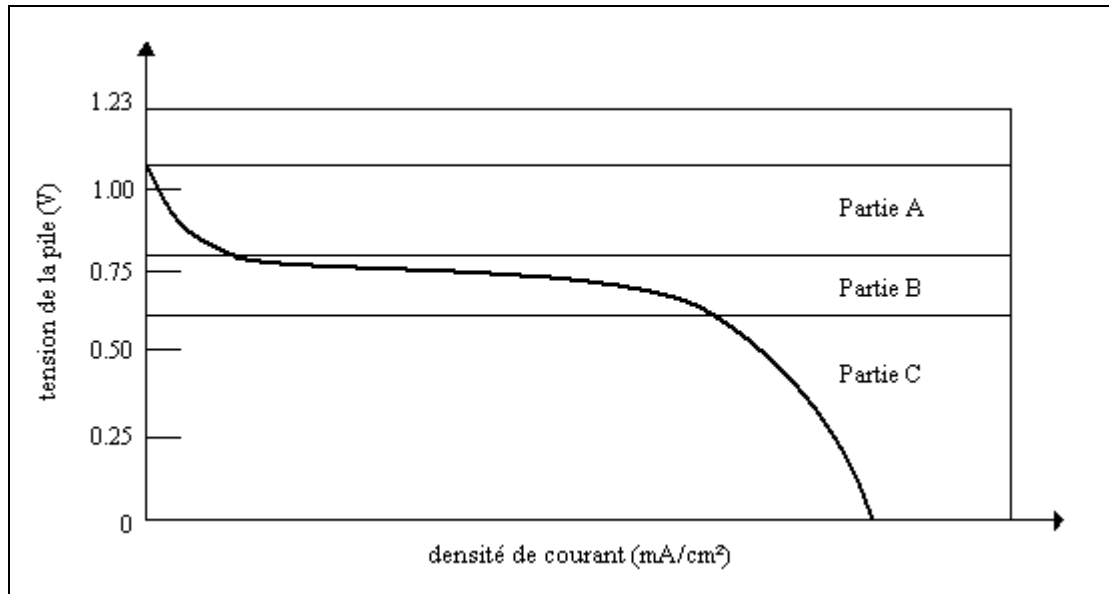
Figure 2. Composition simplifiée d'une électrode.

### ***1.2.3. Les plaques bipolaires.***

Les plaques bipolaires accolées aux électrodes permettent la diffusion des gaz sur les électrodes, la collecte des électrons ainsi que la gestion des flux d'eau (évacuation et humidification de la membrane). Elles doivent être imperméables aux gaz, inertes chimiquement et conductrices. Ces plaques sont le plus souvent en graphite.

## **1.3. Les performances de la pile.**

Les performances de la pile à combustible peuvent être estimées à partir d'une courbe de polarisation qui représente les caractéristiques intensité-potentiel de la pile. La courbe type (Figure 3) finalement obtenue peut se décomposer en trois parties. A chaque partie, on peut associer un phénomène limitant.



**Figure 3. Courbe de polarisation type d'une pile à combustible.**

La partie A correspond aux pertes liées à l'activation catalytique. Elle est fonction de la nature et de la surface du catalyseur.

La partie B est représentative des pertes ohmiques, c'est-à-dire des résistances ioniques et électroniques (membranes, interface électrode-membrane). Si la membrane possède une très bonne conductivité, cette partie de la courbe présentera une pente très faible.

La partie C correspond aux pertes pouvant être attribuées à la diffusion des gaz, l'approvisionnement des sites catalytiques en réactifs n'étant plus suffisant.

Bien que des prototypes comportant des PAC existent déjà, des verrous technologiques importants limitent leur utilisation massive. L'optimisation de cette technique fait l'objet de nombreuses études et concerne surtout la recherche de nouveaux matériaux pour le cœur de la pile (l'EME : Electrode Membrane Electrode) composé des électrodes, des catalyseurs et d'une membrane électrolyte.

Le travail décrit dans ce manuscrit concerne la synthèse de nouveaux matériaux conducteurs pour l'élaboration de membranes conductrices de protons. Si l'objectif principal est de développer des matériaux pour la PAC à hydrogène, ces matériaux sont également susceptibles de convenir pour la DMFC, comme en témoignent les différentes études reportées dans la littérature.



## **II. LES POLYMERES UTILISES POUR LA CONCEPTION DE MEMBRANES POUR LES PEMFC**

On peut considérer que le premier polymère utilisé en tant que polyélectrolyte pour la fabrication de PAC est le polystyrène sulfoné. Les piles alors conçues, dans le début des années soixante, équipaient les engins spatiaux de la NASA.

Le développement des PEMFC s'est accéléré au cours des vingt dernières années, après que la société Ballard ait montré que les performances mais aussi la durée de vie de membranes de Nafion<sup>®</sup>, ionomère synthétisé par la société Dupont de Nemours, étaient nettement supérieures à celles fabriquées à partir du polystyrène sulfoné. Ceci laisse entrevoir de grandes perspectives de développement des PEMFC comme source d'énergie pour différents domaines d'application comme l'automobile, l'habitat, la téléphonie mobile, etc..

Cependant, après quelques années de recherches, des limites d'utilisation du Nafion<sup>®</sup> ont été mises en évidence comme le coût de fabrication mais surtout la température limite au delà de laquelle ce polyélectrolyte ne satisfait plus à ses fonctions. En effet il a été observé qu'à partir de 100 °C le Nafion<sup>®</sup> perd ses propriétés mécaniques. Pour tenter de remédier à ce problème et pouvoir ainsi envisager le fonctionnement d'une pile à combustible dans un plus large domaine de températures pouvant atteindre 120-130 °C, de nombreux travaux de recherche ont été lancés au travers le monde pour trouver des voies alternatives. D'autres membranes, fabriquées à partir de polymères fluorés mais aussi de polymères hydrocarbonés, ont alors été étudiées. Selon l'architecture des matériaux polymères utilisés, on peut distinguer principalement les polymères linéaires et les systèmes semi-interpénétrés. La présentation de différentes catégories de matériaux polymères est l'objet des paragraphes suivants de ce chapitre.

## II.1. LES POLYMERES LINEAIRES

### II.1.1. Les Polymères perfluorés

#### II.1.1.a. Les différents polymères perfluorés utilisés en tant que membranes

Le polymère perfluoré sulfoné le plus connu et considéré comme le polyélectrolyte solide de référence dans le domaine des piles PEMFC est le Nafion<sup>®</sup>. Ce polymère, commercialisé par Dupont, était à l'origine conçu pour être utilisé en tant que membrane conductrice dans le procédé chlore / soude mais est depuis utilisé en tant que membrane de PAC. C'est un copolymère dont le squelette est de type polytetrafluoroéthylène (PTFE), certains motifs comportant des chaînes pendantes éther perfluorées sulfonées.

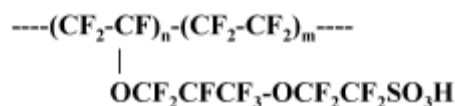


Figure 4. Structure chimique du Nafion<sup>®</sup>.

Plusieurs déclinaisons de Nafion<sup>®</sup> existent et diffèrent selon les valeurs de n, m (et par conséquent de la CEI et de la masse molaire) et de l'épaisseur de la membrane. Les plus utilisées sont les Nafion<sup>®</sup> 112, 115 et 117 (CEI de 0,91 méqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>) et le Nafion<sup>®</sup> 212 (CEI de 0,48 méqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>). Les conductivités généralement rapportées pour ce polymère sont de l'ordre de 100 mS.cm<sup>-1</sup> et sa durée de vie dans des conditions d'utilisation en pile est d'environ 3000 heures.

D'autres polymères perfluorés d'une structure similaire ont été élaborés comme la membrane Dow<sup>®</sup> (Dow Chemical)[3], Aciplex<sup>®</sup>[4] (Asahi Kasei), le Flemion<sup>®</sup>[5] (Asahi Glass Company) et surtout l'Hyflon<sup>®</sup> (Solvay Solexis) (Figure 5). Ce dernier diffère principalement du Nafion<sup>®</sup> par une chaîne latérale sulfonée plus courte. Cette différence de structure tend à améliorer les performances de ce polymère[6].

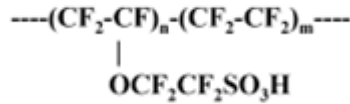


Figure 5. Structure chimique de l'Hyflon®

Comme le montre la Figure 6, les performances en pile de l'Hyflon sont particulièrement intéressantes. De plus, sa  $T_g$  de 127 °C en fait un ionomère utilisable pour des températures supérieures à celles permises par le Nafion®.

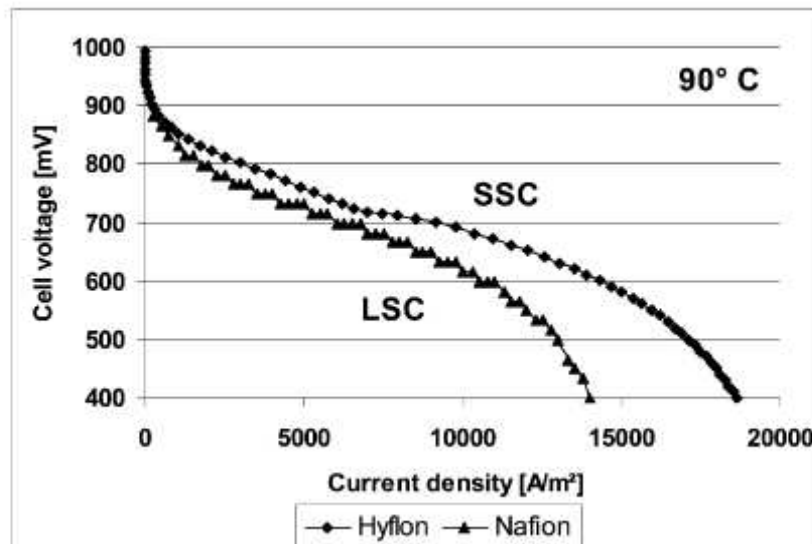


Figure 6. Courbe de polarisation des membranes Hyflon et Nafion®

Bien que ces polymères permettent d'atteindre de bonnes performances stables dans le temps, elles diminuent sensiblement dès lors que la température de fonctionnement de la pile atteint 100 °C.

#### II.1.1.b. Mécanisme de conduction protonique

La conductivité des membranes électrolytes est intimement liée à leur gonflement à l'eau. En effet, la conduction protonique est assurée par les protons solvatés (par une ou plusieurs molécules d'eau) selon un mécanisme de déplacement véhiculaire. De nombreuses études menées ces dernières années ont permis d'établir des relations microstructure / conduction protonique. La présence concomitante de zones hydrophiles (assurant la conduction

protonique) et de zones hydrophobes conduisant à une structuration particulière de la matière (notamment avec la présence de ségrégations de phase) semble nécessaire pour assurer le gonflement des membranes et l'existence de « chemins de conduction ».

Plusieurs modèles décrivent la structure hydratée des ionomères perfluorés comme le Nafion®. Le plus connu, développé par Gierke[7], propose pour des gonflements supérieurs à 20 %, une agrégation de sites ioniques et de l'eau associée en clusters (de 30 à 50 Å), interconnectés par des canaux courts et étroits dans la matrice hydrophobe (Figure 7).

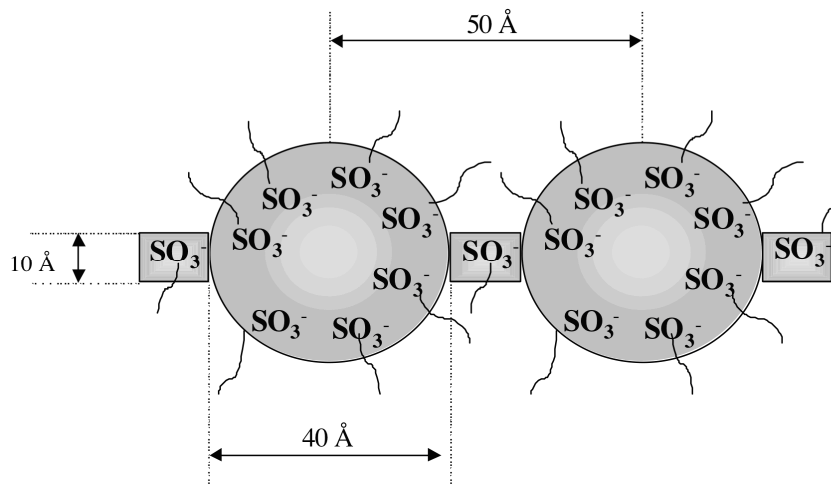


Figure 7. Modèle de Gierke de la structure du Nafion®.

Des études récentes de Gebel et Diat[8] basées sur le caractère anisotrope du Nafion® proposent une structure présentant des agrégats fibrillaires qui se dissocient pour des taux de gonflements élevés (Figure 8).

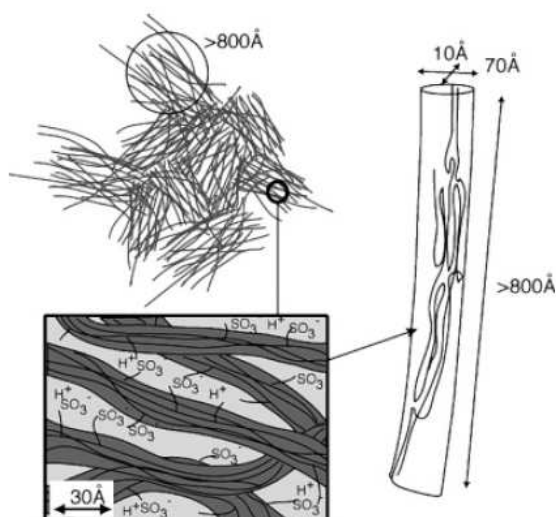


Figure 8. Modèle de Gebel et Diat à différentes échelles.

Quels que soient la structure et le mécanisme exact de gonflement, la présence de « nanostructuration » de la matière, avec des zones hydrophobes et hydrophiles, paraît capitale pour assurer une bonne conduction protonique.

### II.1.2. Les polymères aromatiques et hétérocycliques

Du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques, de leur forte stabilité chimique, de leur haute température de transition vitreuse (souvent supérieures à 200 °C), ces polymères ont été les principaux polymères linéaires considérés pour ces applications.

#### II.1.2.a. Les Polyimides sulfonés

Parmi les polymères aromatiques hétérocycliques, les polyimides sont ceux qui ont été les plus étudiés dans des domaines d'applications divers comme l'électronique, l'aérospatiale, etc. Compte tenu de leurs bonnes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques, leur utilisation en tant que membrane de PAC a fait l'objet de nombreux travaux[9]. A ce jour, l'approche utilisée pour synthétiser des polyimides sulfonés est majoritairement basée sur la polymérisation d'au moins un précurseur sulfoné. Les précurseurs sulfonés les plus utilisés sont les diamines aromatiques car les possibilités de faire varier leur structure sont nombreuses.

Les travaux de Génies et al.[10] sont parmi les premiers à décrire la préparation de membranes pour piles à combustible faites avec des polyimides de type naphthalénique. En utilisant une synthèse originale en deux étapes successives (Figure 9), des copolymères présentant une alternance de séquences sulfonées et non sulfonées ont été préparés.

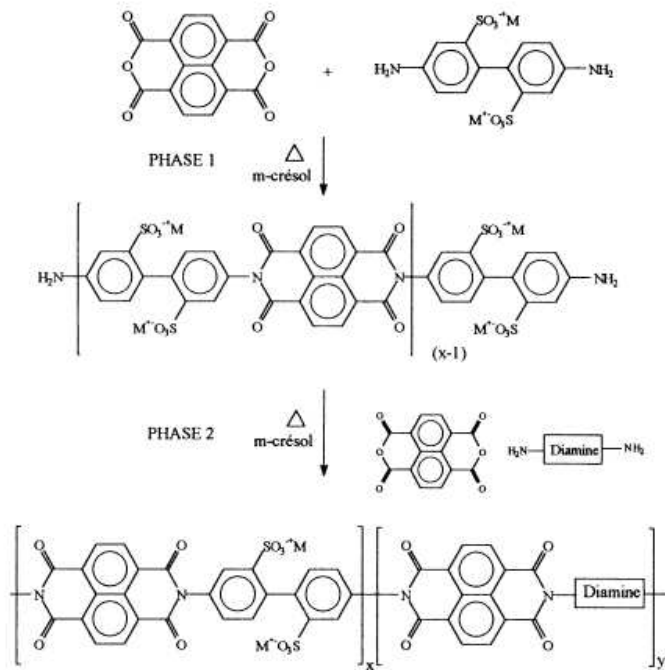


Figure 9. Schéma de synthèse de polynaphtalimides à séquences sulfonées et non sulfonées.

Une variation des propriétés de gonflement à l'eau et de conductivité ionique de ces polymères a été observée en fonction de la taille des séquences sulfonées, à CEI équivalente.

La conception de polyimides à séquences[11, 12] ou motifs latéraux[13-15] sulfonés a été envisagée dans le but d'améliorer la stabilité à l'hydrolyse. Ainsi, Watanabe et al.[16] ont montré qu'une membrane préparée à partir d'un polyimide avec des séquences alkyles latérales sulfonées dont la structure est représentée Figure 10, pouvait fonctionner plus de 5000 heures dans une pile  $H_2$  / air.

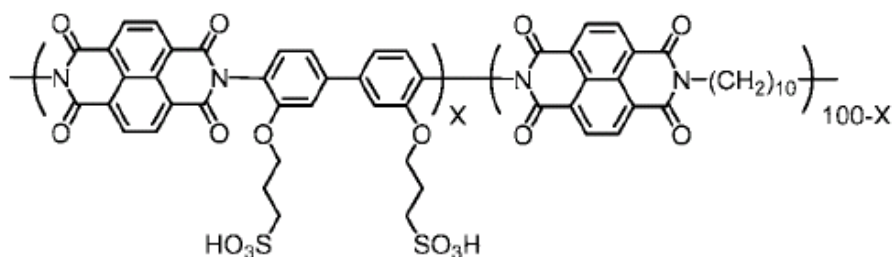


Figure 10. Structure d'un polynaphtalimide à chaînes latérales sulfonées.

Les travaux de Li et al.[17] qui portent sur une approche similaire, se distinguent des autres par le fait d'introduire des groupes latéraux aromatiques sulfonés à partir du monomère dianhydride comme illustré Figure 11. Une bonne stabilité à l'hydrolyse a été observée.

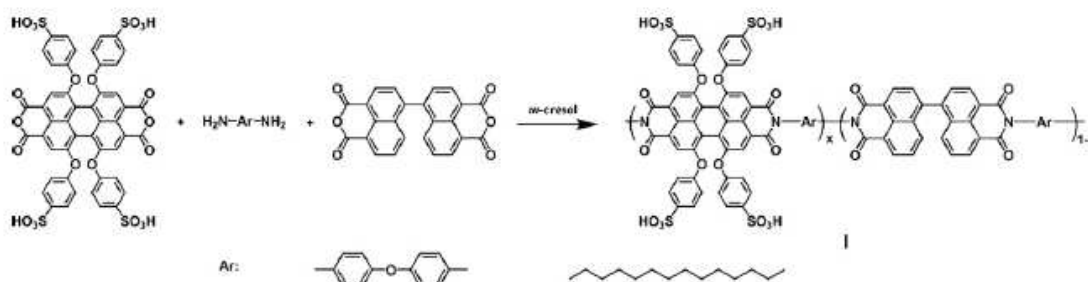


Figure 11. Schéma de synthèse d'un polynaphtalimide à motifs latéraux aryloxy sulfonés.

Plus récemment Watanabe et al.[18] ont tenté d'introduire des séquences perfluorées sulfonées le long d'une chaîne polyimide (Figure 12). Si la structure du polyimide a pu être confirmée, les masses molaires étaient trop faibles pour obtenir des membranes auto portantes.

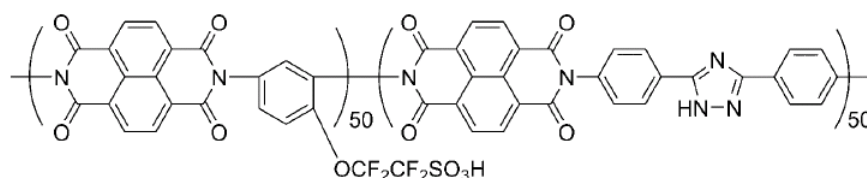


Figure 12. Structure d'un polynaphtalimide à chaînes latérales perfluorées sulfonées.

### II.1.2.b. Les poly (aryl éther)s sulfonés

#### 1. Les polysulfones sulfonés

L'intérêt porté à cette famille de polymères pour développer de nouveaux polyélectrolytes s'explique tout d'abord par leurs bonnes stabilités thermique et chimique et par le fait que de nombreux précurseurs soient commercialement disponibles comme les bisphénols. Mulhaupt et al.[19] sont les premiers à avoir publié la synthèse de polysulfones sulfonés obtenus par modification chimique de l'Udel (polymère commercialement disponible) en utilisant le chlorosulfonate de triméthylsilyle comme agent de sulfonation[20] (Figure 13).

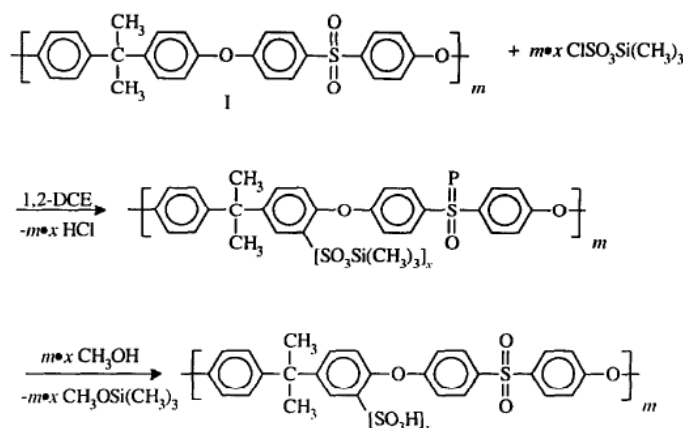


Figure 13. Schéma de synthèse d'un polysulfone sulfoné par modification de l'Udel.

En contrôlant le taux d'agent de sulfonation, des polysulfones sulfonés avec une CEI variant entre 1,3 et 3 méqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup> ont été synthétisés. Des gonflements à l'eau assez importants ont été observés.

Watanabe et al.[21] ont également utilisé cette méthode mais en prenant l'acide chlorosulfonique et un polysulfone contenant des motifs fluorènes sur lesquels les motifs acide sulfonique sont greffés. Des mesures de conductivité ionique dans un domaine de températures comprises entre 30 et 120 °C à 100 % d'humidité relative ont été effectuées. Pour le polymère présentant une CEI de 1,15 méqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>, sa conductivité est proche de celle du Nafion<sup>®</sup> 112 jusqu'à 100 °C et devient supérieure au-delà (environ 110 mS.cm<sup>-1</sup>).

Une autre méthode, décrite par McGrath et al.[22], permettant la synthèse de polysulfones sulfonés consiste à introduire la fonction acide sulfonique dans la chaîne macromoléculaire



par le biais d'un monomère sulfoné comme illustré Figure 14. Pour cela, un précurseur disulfoné a été synthétisé par sulfonation directe de la dichlorodiphénylsulfone[23].

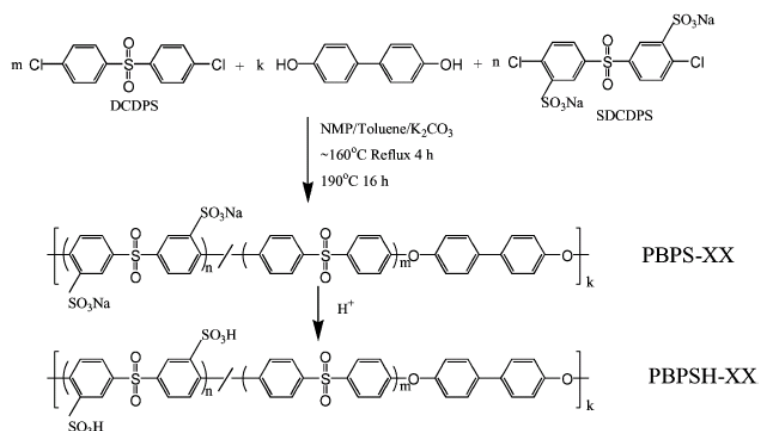


Figure 14. Schéma de synthèse d'un polysulfone sulfoné à partir d'un précurseur sulfoné.

En adaptant le rapport molaire des différents précurseurs sulfonés et non sulfonés, il est possible de faire varier le taux de fonctions acide sulfonique du polymère.

Avec une membrane préparée à partir d'un polysulfone sulfoné ayant une CEI de  $2 \text{ méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ , soit 50 % du monomère disulfoné incorporé dans la chaîne, une conductivité ionique, à température ambiante et 100 % d'humidité relative, équivalente à une membrane Nafion<sup>®</sup> 115 (CEI= 0,91) a été mesurée ( $0,12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Cette même membrane testée dans une pile fonctionnant à  $80^\circ C$  sous  $H_2$ /air et à 0,5 V permet d'atteindre une densité de courant de  $1,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Par ailleurs après 800 heures de fonctionnement[24], la baisse de densité n'est que de 3 %.

En adoptant la même approche, Maier et al.[25] ont synthétisé des polysulfones sulfonés ne contenant que des motifs de liaison  $-SO_2-$  entre les noyaux aromatiques de la chaîne ( Figure 15), en vue d'améliorer la stabilité chimique et réduire le gonflement à l'eau des polymères.

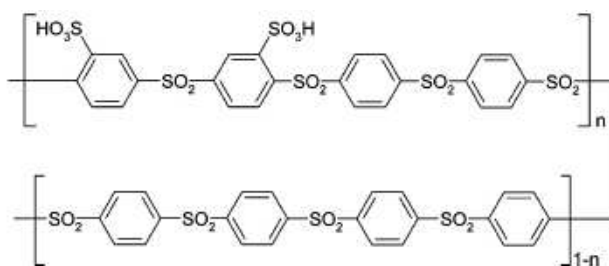
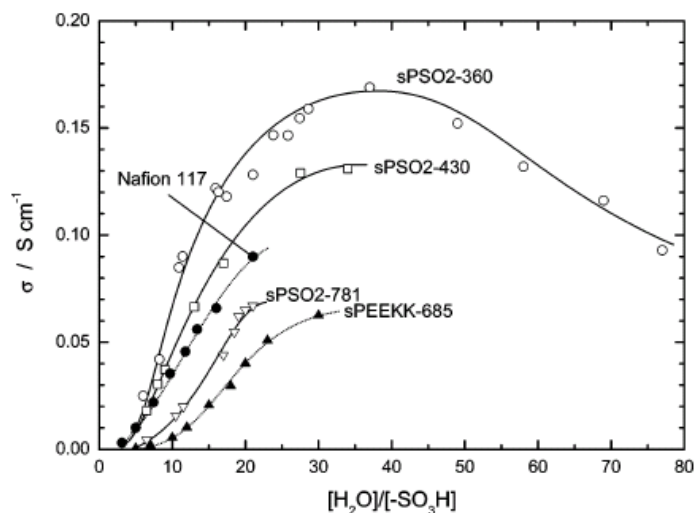


Figure 15. Structure d'un polysulfone sulfoné constitué exclusivement de motifs de liaison  $SO_2$ .

Les polymères ayant une CEI de 2,3 et 2,64  $\text{m\acute{e}qH}^+.\text{g}^{-1}$  ne sont pas solubles dans l'eau et présentent des conductivités ioniques à 30   C mesurées en fonction du taux d'hydratation supérieures à celles du Nafion<sup>  </sup> (Figure 16). De plus, le gonflement à l'eau de la membrane d'une CEI de 2,3 est modéré puisqu'il varie de 25 %    45 % dans un gamme de températures allant de 25   C    140   C.



**Figure 16.** Conductivité à 30   C des polysulfones sulfonés (CEI(sPOS-360) = 2,64 ; CEI(sPOS-430) = 2,3 ; CEI(sPOS-781) = 1,29 ; CEI(sPEEK) = 1,46)[25].

L'apport de fonctions acide sulfonique sur des motifs ou séquences latérales d'un polysulfone a été également envisagé soit par post-modification d'un polysulfone[26, 27], soit en utilisant un précurseur sulfoné (Figure 17)[28]. Dans ce dernier cas, Guiver et al. ont observé que pour un taux de fonctions acide sulfonique comparable, les polysulfones obtenus avec le précurseur possédant quatre fonctions acide sulfonique présentaient un gonflement plus faible, une perméabilité au méthanol plus faible et une meilleure conductivité que ceux obtenus avec le précurseur disulfoné.

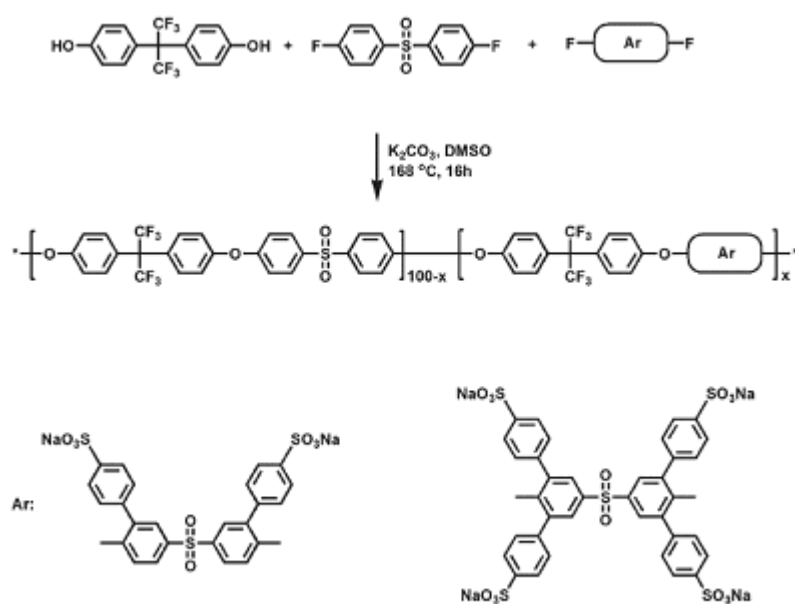


Figure 17. Schéma de synthèse de polysulfones à motifs latéraux sulfonés[28].

Si tous les polysulfones sulfonés présentés dans les publications mentionnées ci-dessus sont des copolymères statistiques, des travaux relatifs à la synthèse de polysulfones sulfonés plus structurés, comme les copolymères à blocs, ont été menés. Ainsi, afin d'améliorer le transport des protons, McGrath et al.[29] ont associé des blocs polysulfone sulfonés à des blocs polysulfone non sulfonés afin d'obtenir une plus grande continuité microscopique des domaines ioniques au sein de la membrane que dans celles élaborées à partir de copolymères statistiques. Des copolymères à blocs polysulfone sulfoné / polyimide non sulfoné ont été préparés comme illustré Figure 18[30].

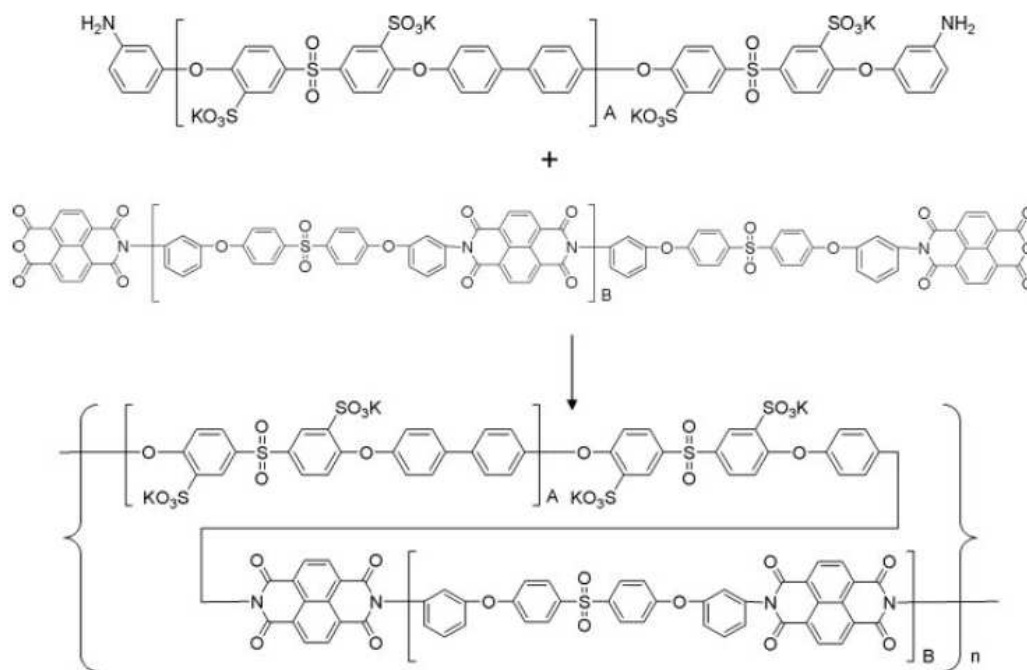


Figure 18. Schéma de synthèse d'un copolymère à blocs polysulfone sulfoné / polyimide.

Par rapport aux copolymères sulfonés statistiques, une meilleure stabilité mécanique de ces membranes après un séjour de 1000 heures dans l'eau à 80 °C a été constatée.

Des copolymères à blocs polysulfone sulfoné / polybenzimidazole ont également été étudiés[31, 32].

## 2. Les Poly Ether Ether Cétone sulfonés (SPEEK)

Comme les polysulfones, ces polymères aromatiques présentent un ensemble de propriétés intrinsèques qui les rendent potentiellement intéressants pour la conception de membranes conductrices ioniques.

Les PEEK sulfonés peuvent être obtenus par sulfonation d'un poly éther éther cétone précurseur[33] dans l'acide sulfonique concentré. Le degré de sulfonation du sPEEK est fonction des conditions expérimentales (temps de réaction, température, concentration, nature des agents sulfonants...). La variation de la CEI (et donc du taux de sulfonation) en fonction du temps de réaction est présentée Figure 19.

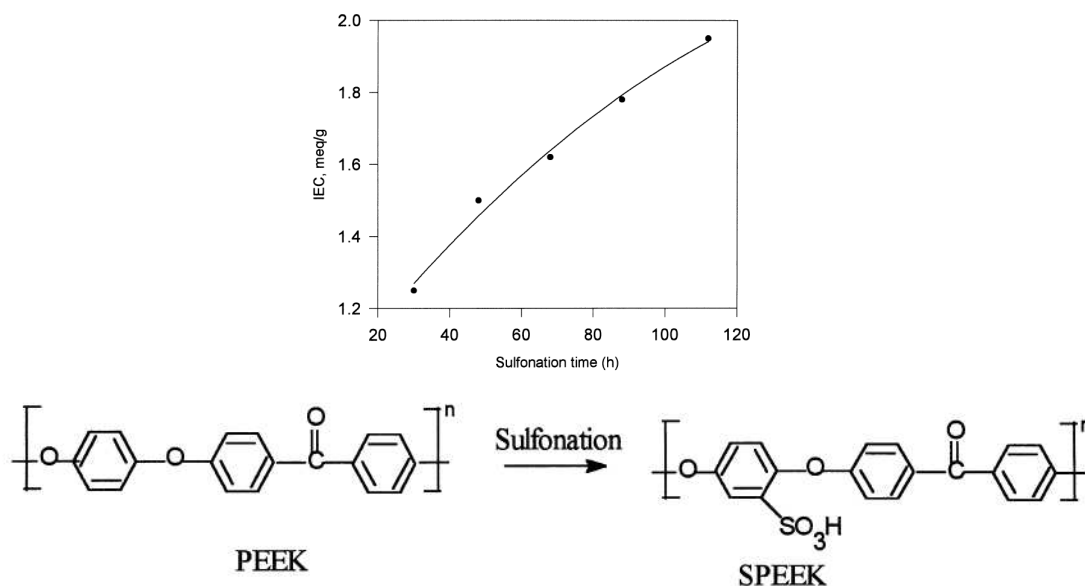


Figure 19. Sulfonation du PEEK par l'acide sulfurique concentré.

Des degrés de sulfonation de l'ordre de 80 % (CEI proche de 2) permettent à ces composés d'avoir une conductivité de  $50 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $80^\circ\text{C}$ . Cependant le gonflement à l'eau à cette température est de 120 %.

Wang et al.[34] ont adopté une méthode de synthèse permettant d'obtenir d'autres structures PEEK sulfonés à partir d'un monomère sulfoné (la benzophénone difluorée disulfonée). Cette voie de synthèse présente l'avantage de pouvoir déterminer le degré de sulfonation du polymère final en fonction du rapport des proportions des différents monomères réactifs.

Selon ce type de synthèse, des structures d'une CEI de  $1,52 \text{ meqH}^+.\text{g}^{-1}$  ont permis l'obtention de membranes ayant une conductivité de  $134 \text{ mS.cm}^{-1}$  (Figure 20) contre  $150 \text{ mS.cm}^{-1}$  pour le Nafion<sup>®</sup> dans les mêmes conditions[35]. Toutefois, son gonflement à l'eau est excessif (54 % contre 38 % pour le Nafion<sup>®</sup> à température ambiante).

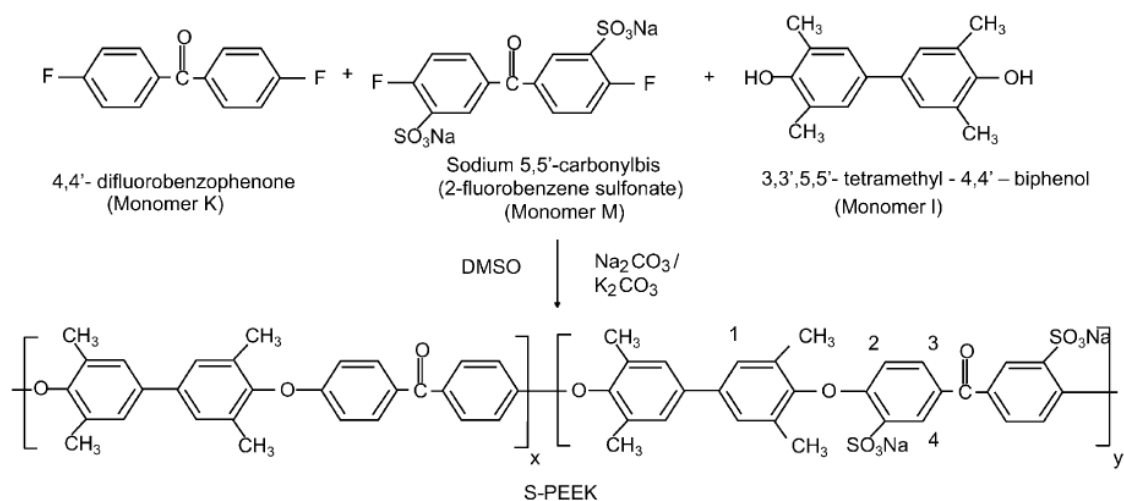


Figure 20. Synthèse d'un sPEEK par incorporation d'un monomère disulfoné.

Liu et al.[36] ont réalisé la synthèse de PEEK sulfonés par sulfonation de polymères (Figure 21).

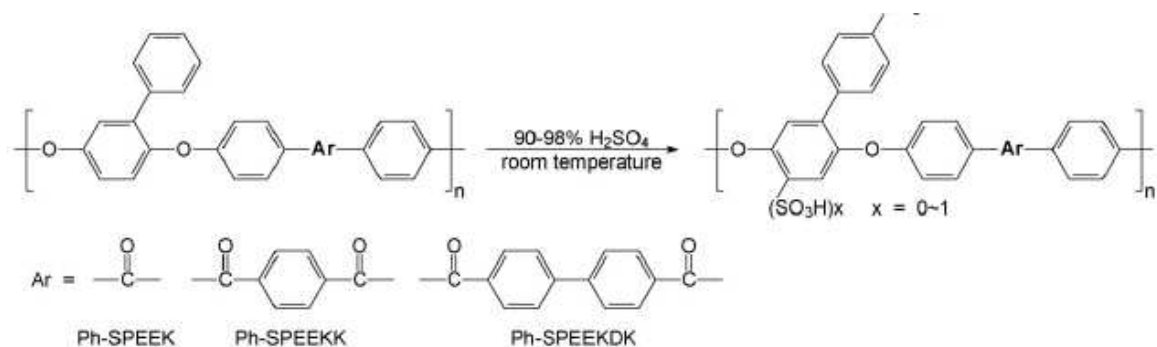


Figure 21. Réaction de sulfonation de polymères PEEK, PEEKK, PEEKDK.

Des niveaux de conductivité relativement élevés ont été observés. Par exemple, le SPEKKK avec CEI de  $1,82 \text{ méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$  présente une conductivité de  $85 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  contre  $99 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour une membrane Nafion<sup>®</sup> mesurée dans les mêmes conditions. De plus, la perméabilité au méthanol est plus faible pour ces polymères. Des tests en pile DMFC ont montré l'intérêt de ces membranes pour ce type de pile (Figure 22).

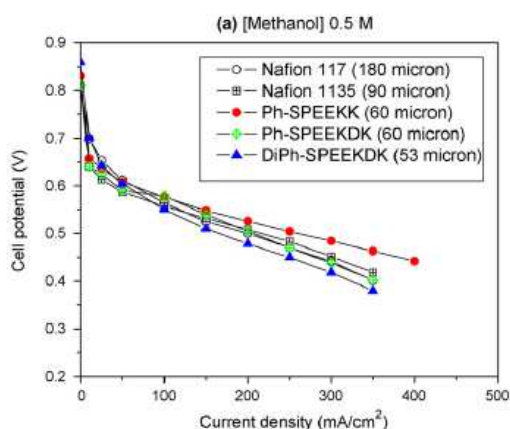


Figure 22. Courbe de polarisation des sPEEK sulfonés obtenus dans une DMFC.

### 3. Autres poly(aryl éther)s sulfonés

Pang et al.[37] ont envisagé d'introduire les fonctions acide sulfonique non pas greffées directement sur un noyau benzénique de la chaîne macromoléculaire, mais à l'extrémité de séquences latérales alkyles (Figure 23). L'approche pour obtenir ces polymères consiste à polymériser un monomère de type benzophénone porteur de la séquence alkyle sulfonée.

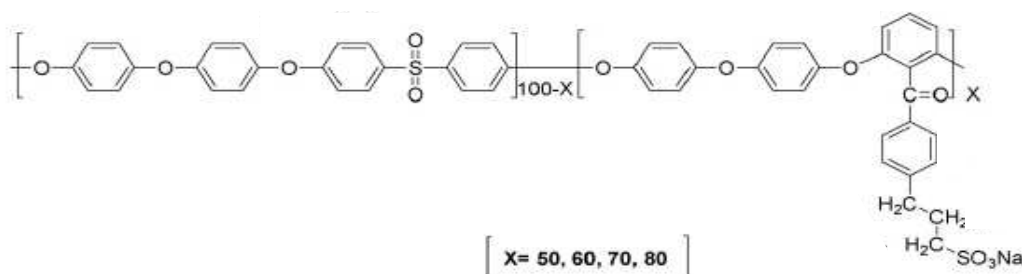


Figure 23. Structure chimique des PSA-SPEA-X (X = 50, 60, 70, 80).

Une série de poly(aryl éther)s sulfonés a ainsi été préparée en faisant varier le taux de fonctions acide sulfonique. Ces polymères présentent tous une  $T_g$  supérieure à 200 °C (Figure 24).

Polymer	SC <sup>a</sup>	SC <sup>b</sup>	IEC <sup>c</sup> (meq g <sup>-1</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d,onset</sub> (°C)		$\eta_{inh}$ (dL/g)
					Acid-form	Sodium-form	
PSA-SPEA-80	0.80	0.81	1.64	217	225	408	1.10
PSA-SPEA-70	0.70	0.70	1.47	209	230	406	0.99
PSA-SPEA-60	0.60	0.60	1.26	213	234	409	1.05
PSA-SPEA-50	0.50	0.51	1.10	223	241	410	0.91

<sup>a</sup> From percentage of sulfonated monomer (mol%).

<sup>b</sup> From calculation of <sup>1</sup>H NMR.

<sup>c</sup> Ion exchange content (IEC) was obtained from <sup>1</sup>H NMR.

**Figure 24. Propriétés de poly(aryl éther)s sulfonés (PSA-SPEA-X).**

En ce qui concerne la conductivité ionique, il faut atteindre un degré de sulfonation élevé (supérieur à 70 %) pour obtenir une valeur de conductivité équivalente à celle du Nafion<sup>®</sup> et ce, à 100 °C (Figure 25). La perméabilité au méthanol est en revanche bien inférieure à celle du Nafion<sup>®</sup>.

Polymer	IEC (meq g <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S/cm)		E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Oxidative stability		Methanol permeability (cm <sup>2</sup> /s)
		30 °C	100 °C		RW (%)	t (h)	
PSA-SPAE-80	1.64	0.035	0.144	18.2	96	4.5	2.60 × 10 <sup>-7</sup>
PSA-SPAE-70	1.47	0.018	0.101	19.9	97	>6.0	1.30 × 10 <sup>-7</sup>
PSA-SPAE-60	1.26	0.013	0.063	20.7	99	>6.0	5.60 × 10 <sup>-8</sup>
PSA-SPAE-50	1.10	0.001	0.015	32.4	–	>6.0	2.40 × 10 <sup>-8</sup>
Me-SPEEKDK	1.61	0.021	0.080	–	98	>6.0	–
Me-SPEEKK	1.80	0.033	0.154	–	97	2.5	–
Nafion 117	0.91	0.078	0.140	9.7	98	>6.0	1.61 × 10 <sup>-6</sup>

t: copolymer membranes dissolve in Fenton's reagent.

**Figure 25. Propriétés des membranes à base de PSA-SPAE-X.**

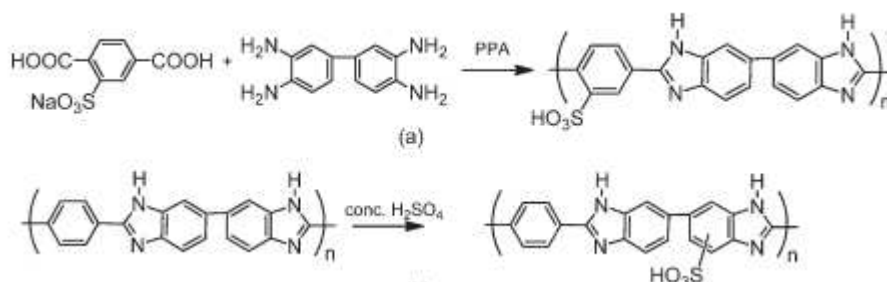
Une caractérisation des membranes par AFM a permis de mettre en évidence des domaines distincts hydrophiles et hydrophobes et a montré que la taille et la continuité de ces domaines dépendait du taux de sulfonation. Ainsi, avec le polymère PSA-SPEA-50 (X = 50) les domaines hydrophiles sont petits et relativement séparés alors qu'avec le polymère PSA-SPEA-70 (X = 70) les mêmes domaines ont une taille moyenne de 40 nm et semblent créer des chemins ioniques plus ou moins continus.

### II.1.2.c. Les poly benzimidazoles (PBI) sulfonés

Ces polymères aromatiques hétérocycliques sont également connus pour leurs stabilités thermique et chimique. L'utilisation de ce type de polymère comme polyélectrolyte a été envisagée initialement en dopant le polymère avec de l'acide phosphorique[38]. Il a été

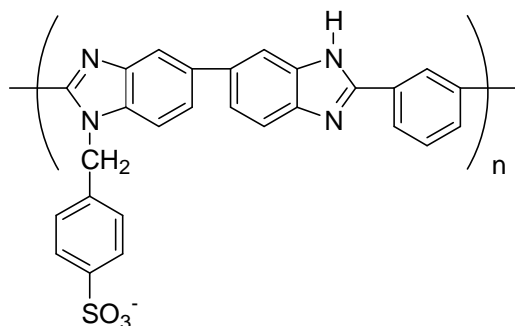


montré qu'avec ce type de membrane le transport de protons pouvait s'effectuer en conditions anhydres. Toutefois des températures supérieures à 150 °C et des taux de dopage élevés sont nécessaires pour observer une bonne conductivité ionique. Pour atteindre un niveau de dopage élevé, Benicewicz et al.[39] ont élaboré un procédé original qui consiste à couler le milieu réactionnel de polymérisation dont le solvant est l'acide polyphosphorique à haute température pour obtenir une membrane solide en laissant refroidir. Dans un second temps, le solvant de synthèse est transformé en acide phosphorique par une hydrolyse contrôlée. Il a été montré que ces membranes pouvaient fonctionner plusieurs milliers d'heures dans une pile. Cependant des températures de fonctionnement supérieures à 160°C sont nécessaires pour obtenir de bonnes performances. Plus récemment, Mader et al.[40] ont envisagé la préparation de membranes dopées à l'acide phosphorique en utilisant des PBI sulfonés préparés selon le schéma reporté Figure 26.



**Figure 26. Schéma de synthèse de polybenzimidazoles sulfonés à partir de l'acide téréphtralique sulfoné.**

L'utilisation de PBI sulfonés comme polyélectrolyte a été envisagée par différentes équipes de recherche. Ainsi Rozière et al.[41] ont modifié le PBI commercialement disponible en greffant un motif benzylique sulfoné (Figure 27).



**Figure 27. Structure type d'un PBI porteur de motifs benzyliques sulfonés.**

Avec un taux de modification supérieur à 75 %, il a été observé une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à 40 °C et 100 % d'humidité relative. Par ailleurs, le taux de gonflement à l'eau atteint plus de 30 % à température ambiante.

En utilisant des précurseurs sulfonés, différentes structures de PBI sulfonés ont été obtenues. Ainsi Yan et al.[42] ont synthétisé des PBI sulfonés en utilisant le 2,6-dicarboxy-naphtalène disulfoné comme monomère (Figure 28). Avec ce type de monomères, les fonctions acide sulfonique sont directement greffées sur la chaîne principale.

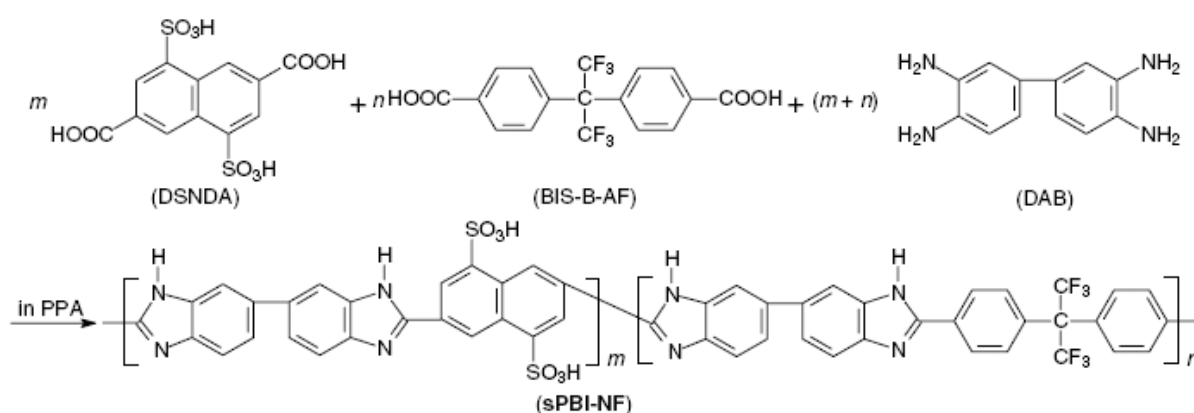
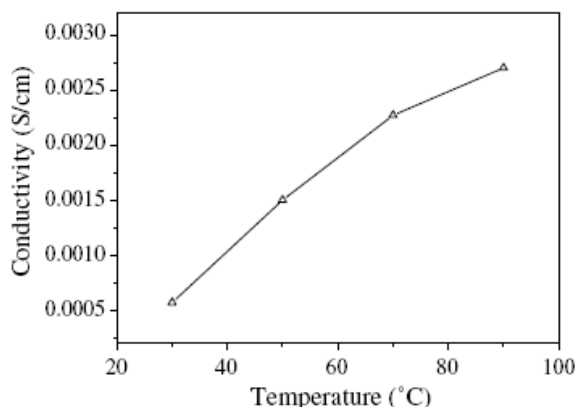


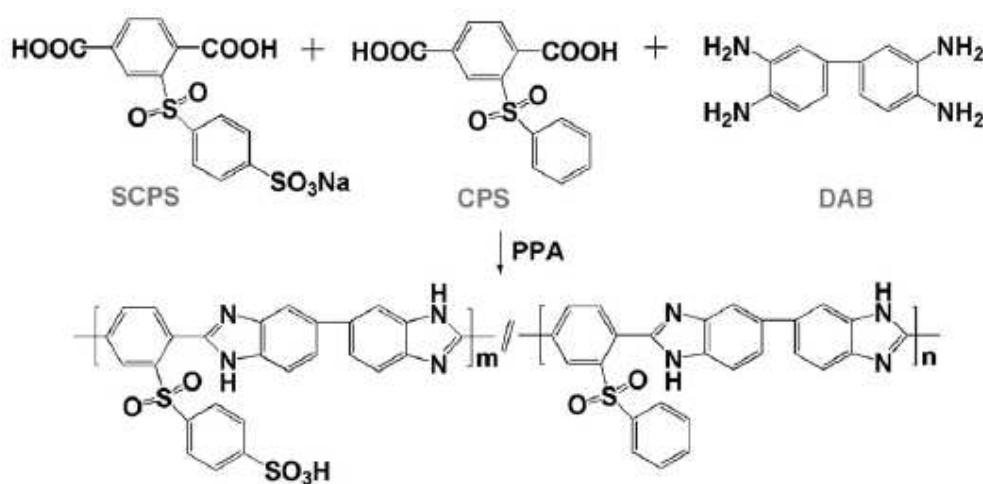
Figure 28. Schéma de synthèse d'un PBI sulfoné à partir du 2,6-dicarboxynaphtalène disulfoné.

Des gonflements à l'eau relativement faibles ont été mesurés et ce pour des taux de sulfonation importants et à 80 °C. En revanche, les conductivités ioniques sont assez faibles (Figure 29).



**Figure 29.** Conductivité en fonction de la température d'un PBI sulfoné élaboré à partir de 60 % en monomère 2,6-dicarboxynaphtalène disulfoné.

Sun et al.[43] ont également développé des PBI sulfonés à partir d'un monomère diacide carboxylique sulfoné (le SCPS) dont les fonctions sulfoniques apparaissent dans ce cas dans un motif latéral phénylsulfone comme illustré Figure 30. Le gonflement à l'eau de ces polymères est faible puisqu'il ne dépasse pas 20 % à 80 °C pour le polymère le plus sulfoné. En ce qui concerne la conductivité elle n'excède pas  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à 90 °C (PBI contenant 100 % d'unité SCPS) et varie très peu avec la température.



**Figure 30.** Schéma de synthèse d'un PBI sulfoné à partir d'un précurseur diacide carboxylique sulfoné, le SCPS.

Enfin Jouanneau et al.[44] ont eux aussi conçu des PBI sulfonés à partir d'un précurseur sulfoné mais il s'agit dans ce cas d'un monomère bis-diamine sulfoné (Figure 31).

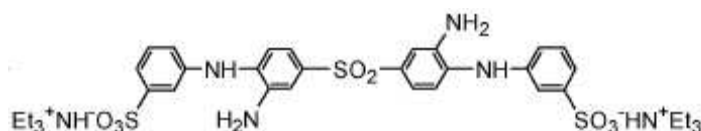


Figure 31. Structure d'une bis(diamine-N-aryle) sulfonée.

Des copolymères statistiques et séquencés ont été synthétisés avec des CEI variables allant jusqu'à 2,5 méqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>. Comme pour les autres PBI sulfonés, le gonflement à l'eau est faible, tout comme la conductivité ionique.

#### II.1.2.d. Les poly phénylènes sulfonés

L'idée d'améliorer la stabilité chimique des polyélectrolytes de type aromatique en supprimant les motifs de liaisons entre les noyaux benzéniques de la chaîne macromoléculaire a été envisagée par différents laboratoires en s'intéressant notamment aux poly para-phénylènes. Ainsi, McGrath et al.[45] ont réalisé la synthèse de poly para-phénylènes porteurs de motifs latéraux aryles sulfonés comme illustré Figure 32. Des membranes n'ont cependant pas pu être obtenues compte tenu des trop faibles masses molaires de ces polymères.

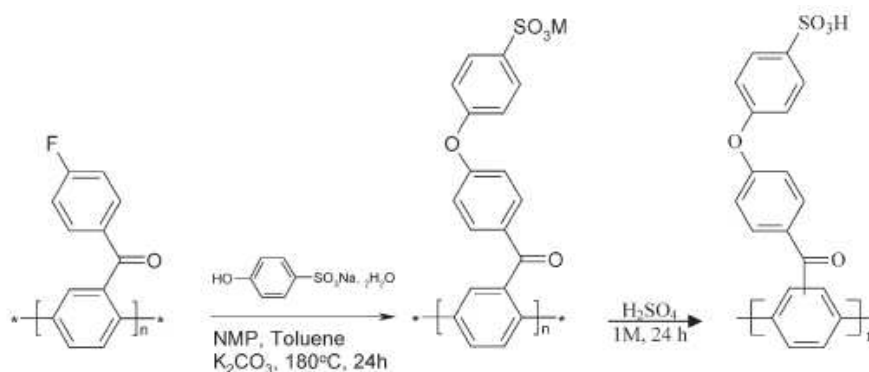


Figure 32. Schéma de synthèse de poly para-phénylènes porteurs de groupes phényloxy sulfonés.

En utilisant une stratégie de synthèse analogue à celle utilisée par le groupe de McGrath, Ohira et al.[46] sont parvenus à synthétiser des poly para-phénylènes de hautes masses molaires présentant des séquences latérales plus longues et plus flexibles (Figure 33). A partir de ces polymères, des membranes présentant des propriétés barrières à l'hydrogène et une conductivité ionique meilleures que la membrane Nafion<sup>®</sup> 112 ont pu être préparées.

Cependant, ces propriétés bien que très intéressantes sont celles d'un polymère qui devient soluble dans l'eau à ébullition.

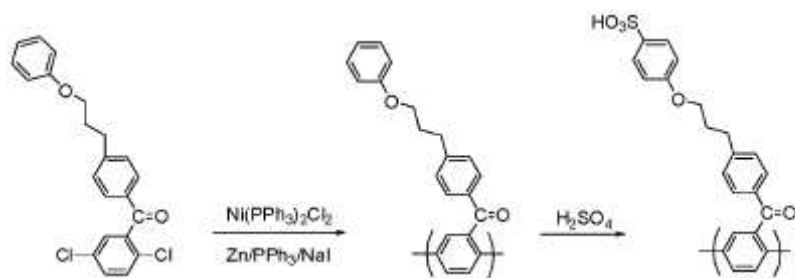


Figure 33. Schéma de synthèse d'un poly para-phénylène porteurs de groupes aryloxyalkyl sulfonés.

En utilisant une autre voie de synthèse, Cornelius et al.[47] ont synthétisé un poly para-phénylène qu'ils ont ensuite modifié par sulfonation des différents noyaux aromatiques fixés directement sur la chaîne (Figure 34).

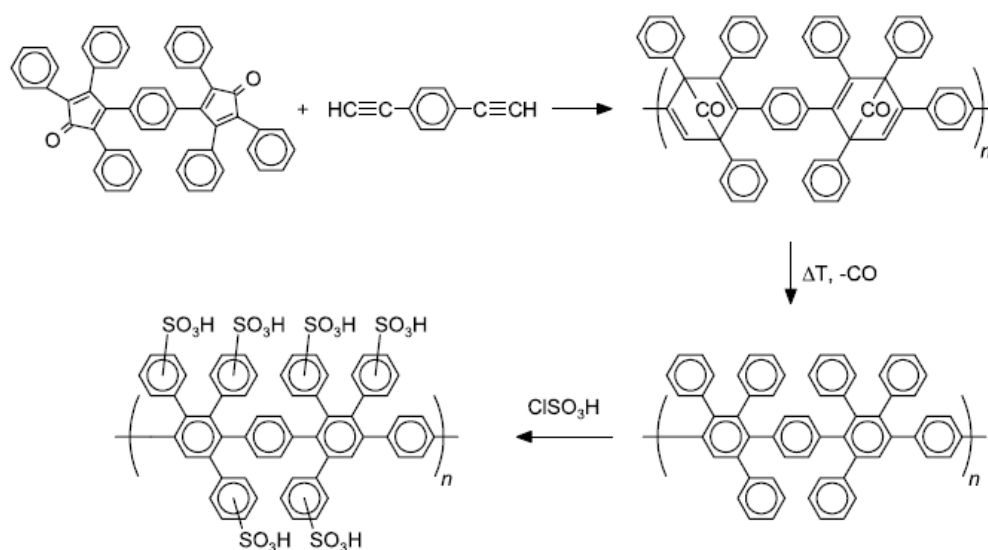


Figure 34. Schéma de synthèse d'un poly para-phénylène sulfoné par sulfonation des noyaux aromatiques substitués à la chaîne macromoléculaire.

Bien que la stabilité thermique de ces polymères soit très grande, le gonflement à l'eau est relativement important pour des CEI de l'ordre  $2 \text{ méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ .

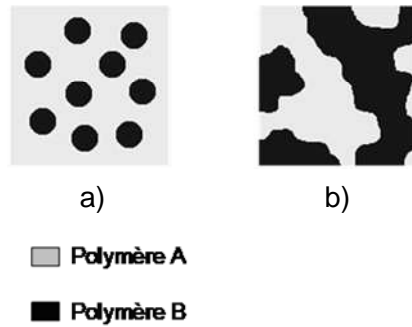
## II.2. LES RESEAUX SEMI-INTERPENETRES

Une autre approche de la conception de membranes conductrices protoniques concerne l'élaboration de réseaux semi-interpénétrés (semi-IPN), qui correspondent à l'association d'un polymère linéaire et d'un réseau réticulé.

Comme les réseaux interpénétrés (IPN, constitués de plusieurs réseaux réticulés), les semi-IPN comportent des structures « enchevêtrées » à l'échelle moléculaire. Ils ont été très étudiés depuis les années 60 dans des domaines très variés et ont été abondamment décrits par Sperling et al.[48, 49]. D'après l'IUPAC, un réseau semi-interpénétré est « un polymère comprenant un ou plusieurs réseau(x) et un ou plusieurs polymères linéaires ou ramifiés caractérisé par la pénétration à l'échelle moléculaire d'au moins un des réseaux par au moins une des macromolécules linéaires ou ramifiées ». Selon cette définition, les polymères linéaires incorporés ne sont pas liés chimiquement (par des liaisons covalentes) au réseau.

Les différents constituants de réseaux IPN et semi-IPN ne peuvent pas être indépendamment synthétisés avant leur assemblage. De fait, deux méthodes sont principalement décrites pour l'élaboration de ces structures : la polymérisation simultanée et indépendante des monomères des différentes macromolécules ou une polymérisation séquencée (formation successive des polymères)[48, 49]. La présence d'un polymère linéaire rend cette seconde méthode (polymérisation séquencée) adaptée à la formation des semi-IPN. En effet, celui ci peut être préalablement synthétisé puis être incorporé dans une structure qui réticule.

L'élaboration de semi-IPN est connue pour généralement conduire à des matériaux présentant des ségrégations de phase. En fonction de la proportion des constituants, de leur affinité chimique, des conditions d'élaboration..., des structures de type nodulaires (par nucléation, Figure 35-a) ou présentant des phases co-continues (obtenues par décomposition spinodale, Figure 35-b) peuvent être obtenues[49].



**Figure 35.** Types de ségrégation de phase dans les semi-IPN. a) par nucléation, b) par décomposition spinodale.

L'utilisation de réseaux semi-IPN en tant qu'électrolyte polymère de PEMFC est relativement récente (une dizaine d'années) mais de par leurs propriétés particulières, ces matériaux suscitent un intérêt croissant dans ce domaine d'application. Les principaux avantages escomptés sont :

- Limiter le gonflement de la membrane à l'eau
- Maintenir la cohésion du système
- Améliorer la stabilité mécanique et la durabilité du système
- Réduire sensiblement la perméabilité au méthanol

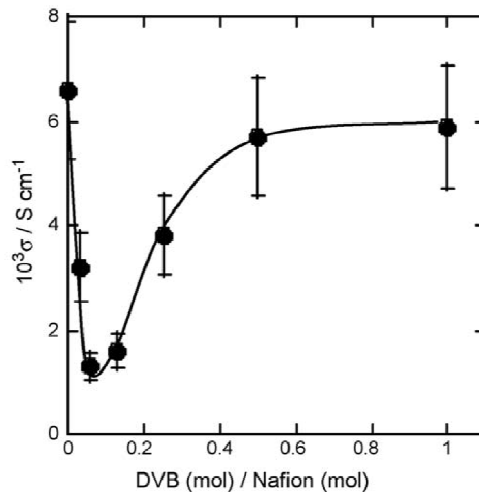
Plusieurs approches ont été décrites dans la littérature :

1. Un polymère linéaire conducteur protonique et un réseau non conducteur protonique.
2. Un polymère linéaire non conducteur protonique et un réseau conducteur protonique.
3. Un polymère linéaire conducteur protonique et un réseau conducteur protonique.

### ***II.2.1. Polymère linéaire conducteur protonique + Réseau non conducteur protonique***

#### ***II.2.1.a. A partir de Nafion®***

Matsuguchi et al.[50] se sont intéressés aux semi-IPN composés de Nafion® et d'un réseau à base de divinyl benzène (DVB) pour développer des membranes pour DMFC. Comme illustré Figure 36, la conductivité de ces membranes décroît pour un faible taux de DVB pour ensuite croître à partir de 10 % de DVB. Cette variation de la conductivité est expliquée par un changement de la microstructure des membranes en fonction du taux de DVB.



**Figure 36. Conductivité ionique des membranes semi-IPN en fonction du taux de DVB à 30 °C et 80 % d'humidité relative.**

Si la perméabilité au méthanol de ces membranes semi-IPN est plus faible que celle du Nafion®, les tests en pile ont révélé des performances relativement faibles.

Guan et al.[51] se sont également intéressés à la conception de membranes semi-IPN à base de Nafion® mais en l'associant avec un polybenzimidazole réticulé. Pour ce faire, les auteurs ont introduit des fonctions vinylbenzène le long des chaînes macromoléculaires. La réticulation du PBI s'effectue par copolymérisation radicalaire des fonctions vinyliques du PBI et du N-vinylimidazole dont des taux variables ont été ajoutés au milieu réactionnel lors de la réticulation (Figure 37).



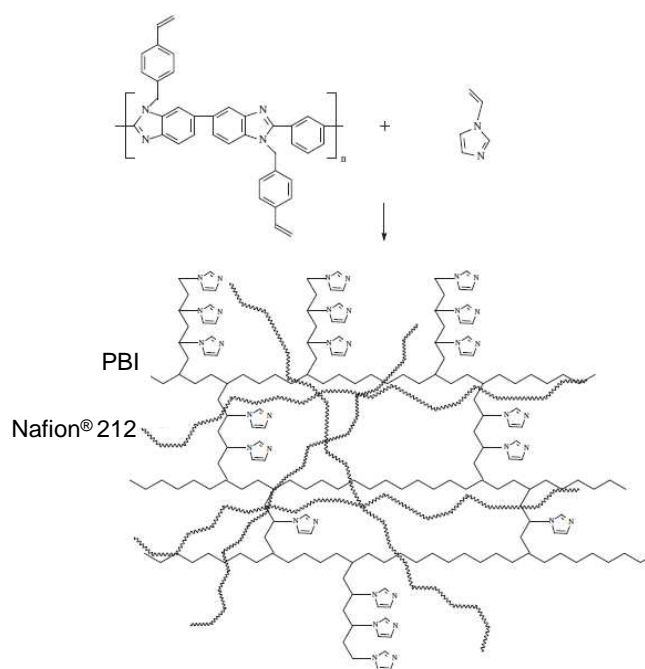


Figure 37. Structure type du réseau polybenzimidazole contenant des motifs N-alkylimidazole.

Là encore, une réduction de la perméabilité au méthanol en fonction de la quantité de réseau réticulé a été constatée (Figure 38).

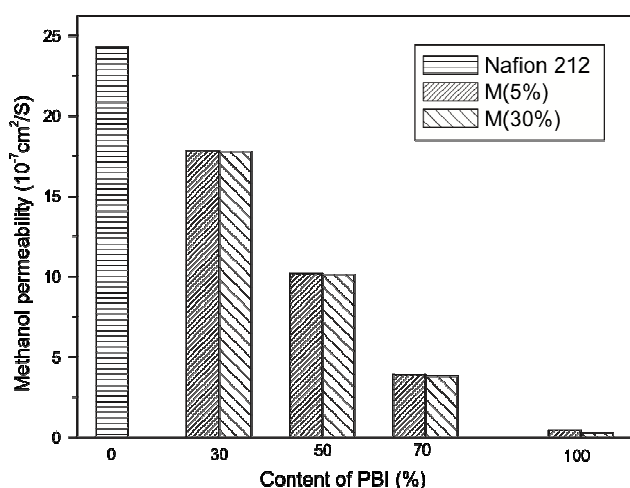


Figure 38. Perméabilité au méthanol des membranes semi-IPN en fonction du taux de réseau réticulé et du pourcentage de N-vinyl imidazole ajouté.

Par ailleurs, Guan et al.[51] ont observé que pour des membranes hydratées (taux d'humidité relative de 100 %), entre la température ambiante et 110 °C, la conductivité augmente avec le taux de Nafion® incorporé dans le réseau semi-IPN. En revanche, en conditions anhydres et à des températures supérieures à 110 °C, les membranes dont les conductivités sont les

meilleures sont celles qui contiennent une plus faible proportion en Nafion®. Ces conductivités sont cependant fortement réduites (Figure 39).

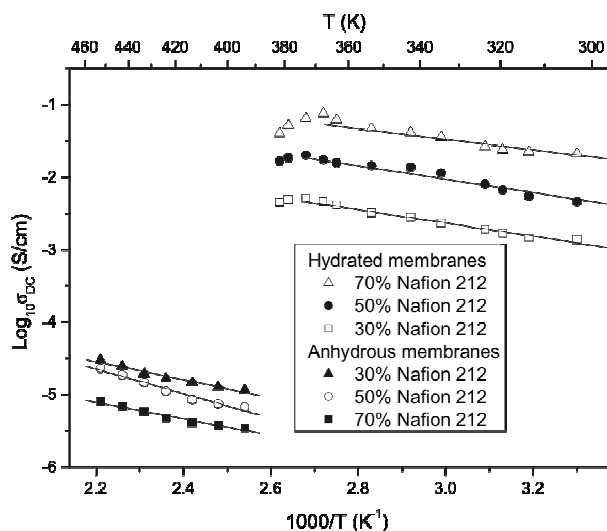


Figure 39. Conductivité ionique des membranes semi-IPN (Nafion® / PBI réticulé).

L'association du Nafion® avec un polyimide réticulé a retenu l'attention de Pan et al.[52] pour développer des membranes semi-IPN. La réticulation du polyimide est réalisée lors de l'élaboration de la membrane en faisant réagir les fonctions acide carboxylique greffées le long de la chaîne macromoléculaire (Figure 40) avec de l'éthylène glycol.

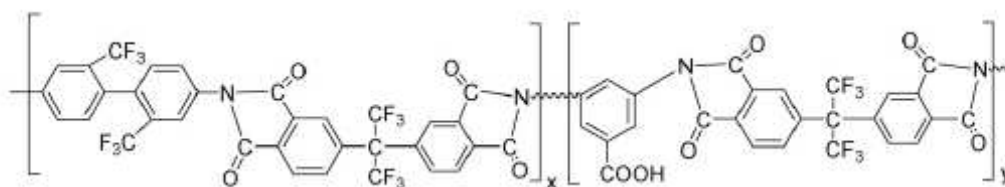


Figure 40. Structure du polyimide porteur de groupes acide carboxylique.

Il a été observé que la conductivité diminuait avec l'augmentation du taux de polyimide incorporé dans le réseau semi-IPN. En revanche, les propriétés mécaniques des membranes étaient fortement améliorées par rapport au Nafion® 112 utilisé pour la conception de ces membranes.

Les mêmes auteurs[53] ont également envisagé l'incorporation du Nafion® dans des semi-IPN en l'associant avec un polyimide fluoré porteur de fonctions vinyliques aux extrémités de ses chaînes (Figure 41).

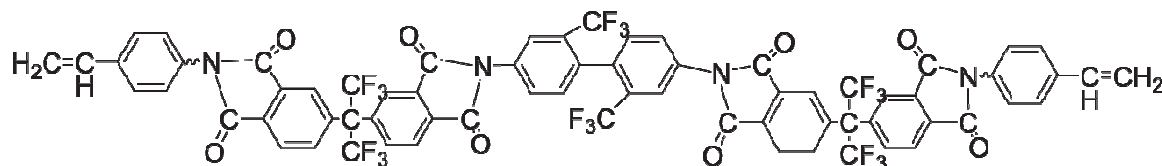


Figure 41. Structure d'un polyimide fluoré à motifs terminaux vinyliques.

Une réduction du gonflement à l'eau a été mise en évidence avec des taux croissants en polyimide contenu dans les membranes. Ainsi le taux de gonflement à l'eau du Nafion® 212 de 28,8 % à 80 °C, se réduit à 11,6 % pour la membrane contenant 20 % de polyimide.

La conductivité ionique, comme illustré Figure 42, décroît de façon modérée avec le taux de polyimide (CM-20-5 correspond à une membrane contenant 5 % de polyimide).

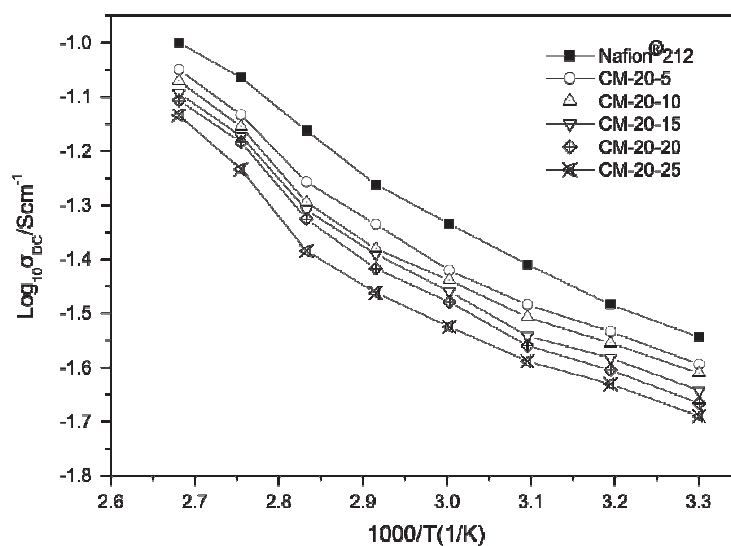


Figure 42. Conductivité ionique des membranes semi-IPN Nafion® / polyimide

## II.2.1.b. A partir d'autres ionomères linéaires

## 1. A partir de PAMPS

D'autres polymères sulfonés que le Nafion<sup>®</sup> ont été utilisées pour concevoir des membranes semi-IPN. Ainsi Qiao et al.[54] ont utilisé l'acide poly(2-acrylamido-2-méthyl-1-propane-sulfonique) (PAMPS). Le réseau réticulé est dans ce cas, formé par réaction de l'alcool polyvinylique (PVA) avec le glutaraldéhyde. Par ailleurs, un second polymère linéaire non sulfoné, le polyvinylpyrrolidone (PVP), est introduit dans le système (Figure 43).

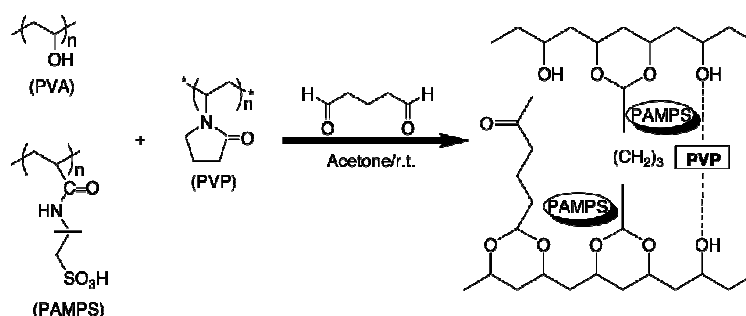


Figure 43. Structure type des membranes PVA / PAMPS / PVP

Comme on peut le voir Figure 44, la conductivité ionique croît avec le taux de PAMPS incorporé dans le réseau. Si l'effet du PVP sur la conductivité est peu sensible, sa contribution à la tenue mécanique des membranes a été constatée.

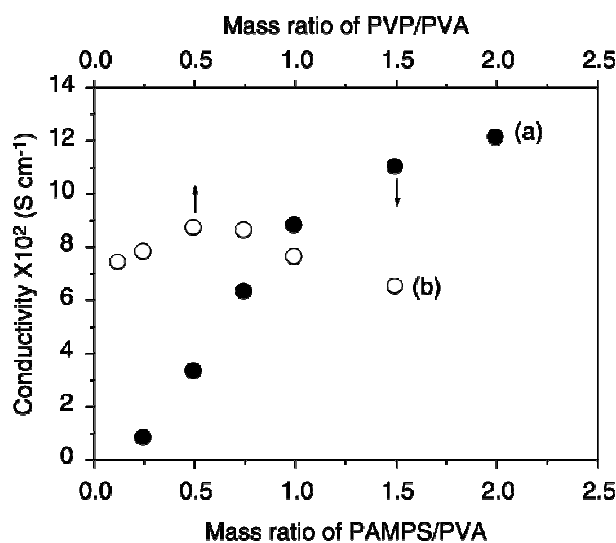
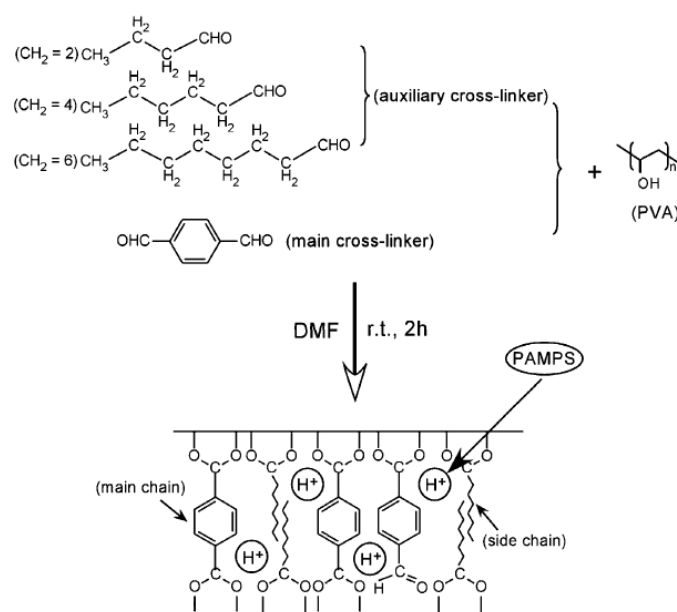


Figure 44. Conductivité ionique des membranes PVA / PAMPS / PVP. (a) PVA / PVP (1 / 0,5 massique). (b) PVA / PAMPS (1 / 1 massique).



Les membranes obtenues ont des conductivités protoniques de l'ordre de  $100 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Des tests en pile DMFC ont été réalisés pour évaluer la stabilité de ces membranes. Comme on peut le voir Figure 46, la tension mesurée en circuit ouvert est relativement stable sur plus de 100 heures de fonctionnement en continu.

En utilisant le téréphtalaldéhyde comme agent réticulant du PVA et différents monoaldéhydes (Figure 47), Qiao et al.[56] ont obtenu des membranes avec une meilleure tenue mécanique ainsi qu'une plus grande stabilité chimique.



**Figure 47. Structure type de membranes PVA / PAMPS réticulées par le téréphtalaldéhyde.**

Une rétention d'eau de ces membranes, fonction du taux de fonctions sulfoniques mais aussi de la longueur de la séquence alkyle de l'agent de réticulation secondaire (monoaldéhyde), a été observée.

Une conductivité ionique de l'ordre de  $100 \text{ mS.cm}^{-1}$  à température ambiante a été mesurée avec la membrane composée de PVA et de PAMPS (1 : 1,5 massique), de 5 % d'octanal et de 5 % de téréphtalaldéhyde.

## 2. A partir de polyimide sulfoné

L'utilisation d'un polyimide sulfoné pour la fabrication de membranes semi-IPN en l'associant à un oligomère polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA) est une approche qui a été envisagée par Seo et al.[57]. Ces polyimides sulfonés ont été obtenus par polymérisation d'une diamine aromatique sulfonée et une diamine aliphatique avec un dianhydride naphthalénique (Figure 48). Il a été observé que la conductivité ionique des membranes contenant jusqu'à 30 % de polyimide sulfoné, est comparable à celle du Nafion<sup>®</sup> (Figure 49).

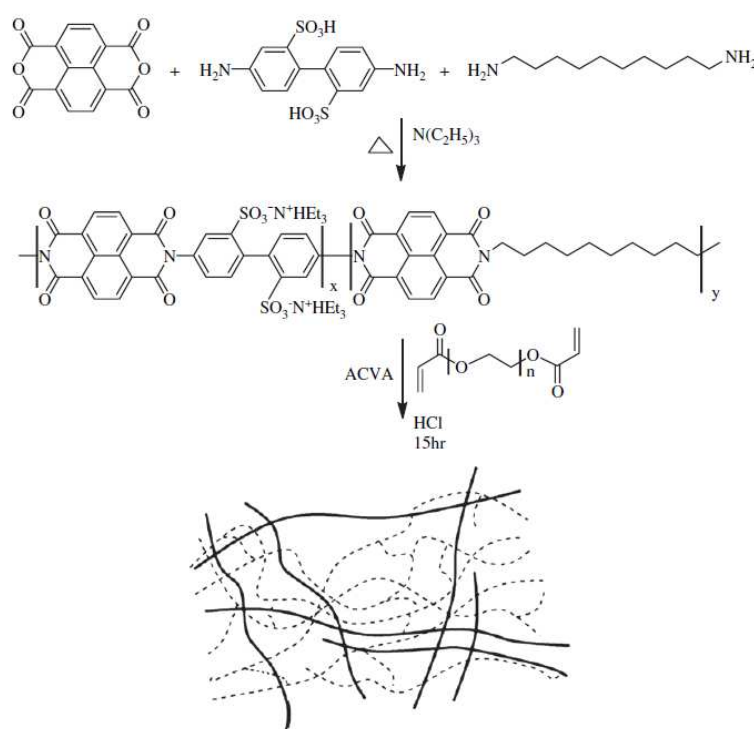


Figure 48. Composition des membranes semi-IPN à base de polyimide sulfoné et de PEGDA.

Polymer code	Proton conductivity (S/cm)			
	30 °C	50 °C	70 °C	90 °C
Semi-IPN-0	0.051	0.093	0.132	0.166
Semi-IPN-10	0.053	0.099	0.153	0.170
Semi-IPN-20	0.056	0.101	0.160	0.177
Semi-IPN-30	0.060	0.109	0.165	0.183
Semi-IPN-40	0.061	0.116	0.171	0.189
Semi-IPN-50	0.069	0.124	0.176	0.194
Nafion <sup>®</sup> 117	0.061	0.104	0.147	0.187

Figure 49. Conductivité protonique des membranes semi-IPN à base de polyimide sulfoné et de PEGDA (semi-IPN-10 correspond à un réseau contenant 90 % en polyimide et 10 % en PEGAD).

Des membranes semi-IPN obtenues par association d'un polyimide sulfoné de type phthalimide avec un réseau époxy ont été étudiées par Wang et al.[58] (Figure 50). De façon surprenante, il a été observé que la conductivité ionique augmente avec la quantité de résine époxy ajoutée (Figure 51, SPI-EP20 soit 20 % de résine époxy). A partir d'une analyse TEM, les auteurs expliquent ce résultat par une différence de morphologie entre les différentes compositions. Par ailleurs, ils ont mis en évidence une réduction sensible de la perméabilité au méthanol par rapport au Nafion<sup>®</sup> et au polyimide seul, ce qui constitue un point fort pour la pile DMFC.

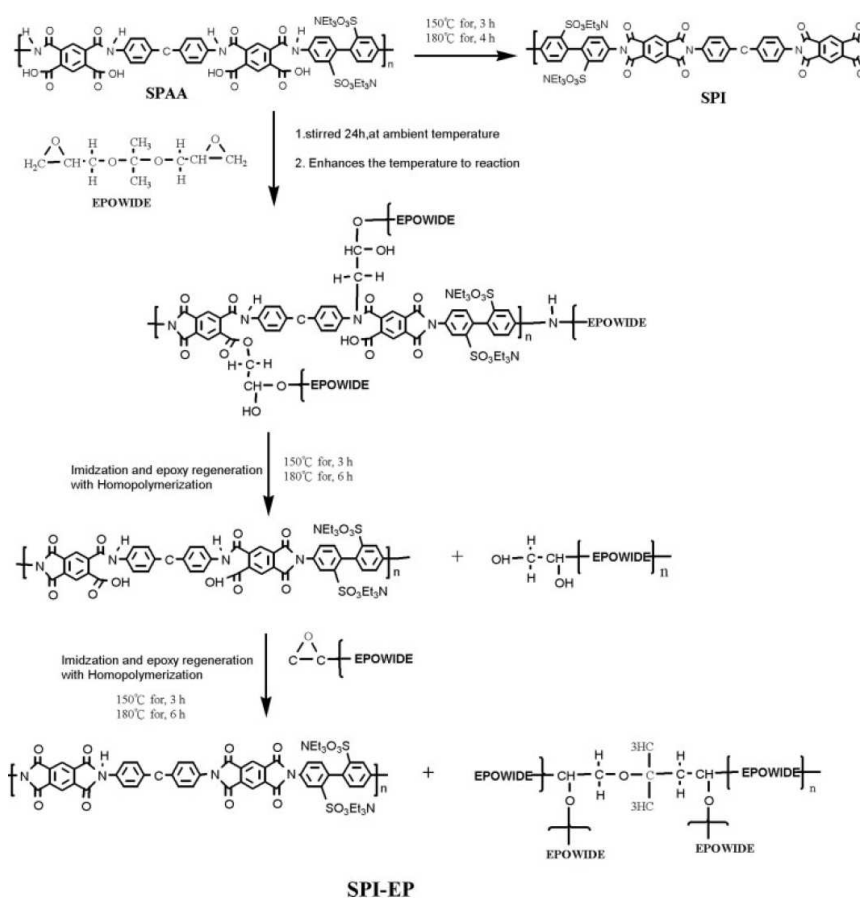


Figure 50. Schéma de synthèse des semi-IPN polyimide sulfoné / résine époxy.



Samples	Cal. IEC (mequiv/g)	Exp. IEC (mequiv/g) <sup>a</sup>	Water Uptake (%)	Proton Conductivity, $\sigma$ (mS/cm) <sup>b</sup>	$\lambda(n\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H})$	Methanol Permeability (cm <sup>2</sup> /sec) <sup>b</sup>	Activation Energy $E_a$ (kJ/mol) <sup>c</sup>
SPI-EP20	1.35	1.15	30.4	1.1	14.68	$1.1 \times 10^{-6}$	— <sup>d</sup>
SPI-EP30	1.18	1.00	31.6	3.5	17.55	$9.8 \times 10^{-7}$	22.35
SPI-EP40	1.01	0.89	33.8	4.0	21.09	$9.2 \times 10^{-7}$	18.38
SPI-EP50	0.84	0.82	35.4	9.4	23.98	$8.5 \times 10^{-7}$	5.10
Nafion 117	0.91	—	36	16.8	21.97	$2.8 \times 10^{-6}$	6.48

<sup>a</sup> Determined from potentiometric titration.

<sup>b</sup> Measured in water at 25 °C.

<sup>c</sup> The activation energy derived from the proton conductivity measurement in the temperature range of 25–100 °C in water.

<sup>d</sup> Hydrogel formation, mechanically unstable at high temperature.

**Figure 51. Propriétés des membranes semi-IPN polyimide sulfoné / résine époxy. SPI-EP20 correspond à un semi-IPN dans lequel 20 % en époxy sont incorporés.**

L'intérêt de concevoir des membranes semi-IPN a été mis également en évidence par une étude de leur stabilité à l'hydrolyse (Figure 52). En effet on gagne un facteur 100 entre le polyimide sulfoné seul et le semi-IPN SPI-EP40.

Membranes	Exp. IEC (mequiv/g) <sup>a</sup>	Proton Conductivity, $\sigma$ (mS/cm) <sup>b</sup>		Hydrolytic Stability (at 60 °C in water) (h) <sup>c</sup>	Toughness <sup>d</sup>
		0 h	240 h <sup>d</sup>		
SPI	1.68	— <sup>e</sup>	— <sup>e</sup>	2	NM
SPI-EP20	1.15	— <sup>e</sup>	— <sup>e</sup>	24	NM
SPI-EP30	1.00	12.0	— <sup>e</sup>	120	×
SPI-EP40	0.89	11.0	1.09	200	□
SPI-EP50	0.82	9.8	3.72	>220	○

“O”, mechanical strength was maintained; “□”, somewhat brittle; “×”, broken into little pieces; “NM” not measured.

<sup>a</sup> Determined from potentiometric titration.

<sup>b</sup> Measured in water at 50 °C.

<sup>c</sup> The time when the membrane broke into pieces after being shaken drastically.

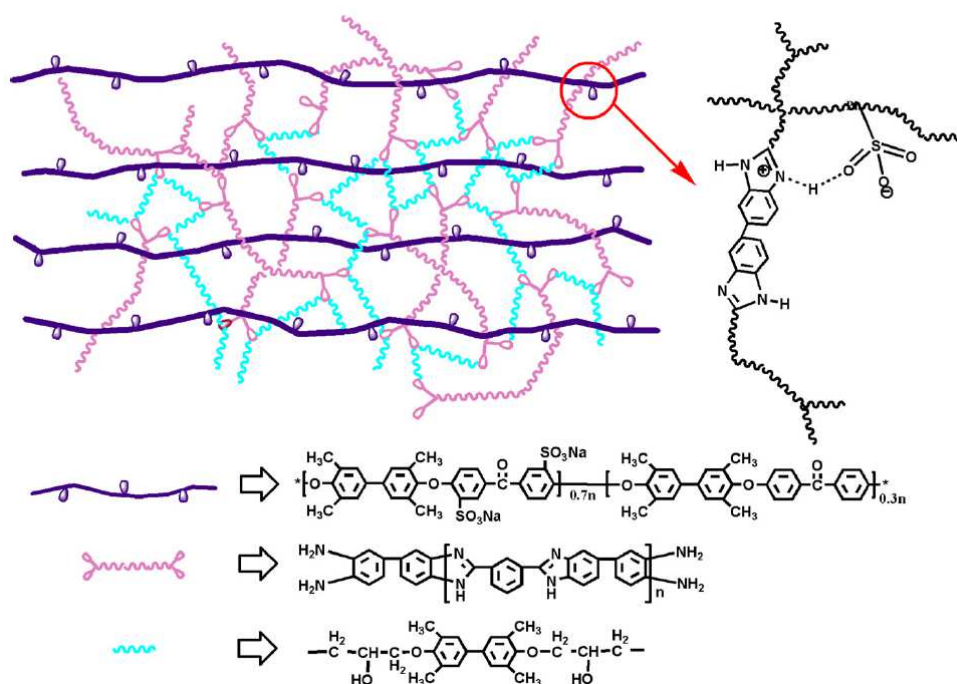
<sup>d</sup> Before aging in water 60 °C for 240 h.

<sup>e</sup> Hydrogel formation, mechanically unstable at measured condition.

**Figure 52. Stabilité à l'hydrolyse des membranes semi-IPN polyimide sulfoné / résine époxy.**

### 3. A partir de PEEK sulfoné

L'incorporation de ce polymère dans un réseau semi-IPN a également été étudiée. Ainsi, Han et al.[59] ont utilisé un réseau réticulé à partir d'oligomères polybenzimidazole tétra-aminés qui réticulent avec un diépoxyde. La structure tridimensionnelle est de plus renforcée par les interactions acido-basiques entre les fonctions sulfoniques et les fonctions imidazoles (Figure 53).



**Figure 53. Représentation schématique d'un semi-IPN à base de sPEEK et d'un réseau réticulé par un PBI tétra-aminé et un diépoxyde.**

L'incorporation de 5 à 20 % de réseau permet de diminuer le gonflement à l'eau, la perméabilité au méthanol et d'améliorer la stabilité en milieu oxydant des membranes tout en conservant une conductivité similaire à celle du sPEEK à 80 °C ( $133 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) (Figure 54).

Oxidative stability, proton conductivity and methanol permeability of the membranes.

Membranes	Oxidative time		Remaining weight <sup>c</sup> (%)	Proton conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )		Methanol permeability ( $\times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
	$t_1^a$ (min)	$t_2^b$ (h)		25 °C	80 °C	
SPEEK	34	0.92	0	0.0408	0.133	14.63
SPEEK/o-PBI/TMBP-5	58	4	97.81	0.0392	0.130	8.40
SPEEK/o-PBI/TMBP-10	64	>48	98.02	0.0394	0.134	6.22
SPEEK/o-PBI/TMBP-15	70	>48	99.12	0.0395	0.142	2.42
SPEEK/o-PBI/TMBP-20	73	>48	99.67	0.0410	0.130	2.38
SPEEK/TMBP5 [32]	–	–	–	0.036	0.080	114

<sup>a</sup> The expended time that the membranes started to become broken in the solution.

<sup>b</sup> The expended time that the membranes disappeared in the solution.

<sup>c</sup> Remaining weight of the membranes under the same condition after 1 h.

**Figure 54. Propriétés des réseaux semi-IPN à base de sPEEK et d'un réseau réticulé par un PBI tétra-aminé et un diépoxyde.**

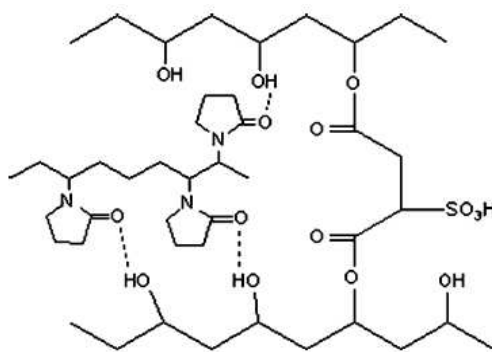
L'utilisation d'un sPEEK d'une haute CEI ( $2,6 \text{ méqH}^+.\text{g}^{-1}$ ) soluble dans l'eau impose toutefois l'incorporation d'une quantité importante en réseau réticulé pour obtenir un réseau totalement insoluble.

D'autres auteurs décrivent quant à eux l'incorporation d'un sPEEK dans une structure réticulée inorganique de type siloxane obtenue par un procédé sol - gel[60] ou des réseaux obtenus à partir du phénol Novolac sulfoné et réticulé avec un diépoxyde[61]. Si, grâce à la

présence de ces réseaux, la tenue mécanique des membranes s'améliore, leur perméabilité au méthanol et leur gonflement à l'eau diminue, leur conductivité protonique est en revanche fortement diminuée.

### ***II.2.2. Polymère linéaire non conducteur protonique + Réseau conducteur protonique***

Huang et al.[62] ont travaillé sur ce type de réseau semi-IPN pour développer des membranes pour les piles DMFC. Pour cela ils ont associé le polyvinylpyrrolidone (PVP) au polyvinylalcool (PVA) réticulé par l'acide sulfosuccinique (SSA) (Figure 55).



**Figure 55. Composition du réseau semi-IPN PVP / PVA réticulé avec l'acide sulfosuccinique.**

En jouant sur la composition de ces systèmes (PVP / PVA et PVA / SSA), la variation de certaines propriétés en fonction de la composition a été étudiée comme par exemple le gonflement à l'eau en fonction de la quantité de SSA ajouté pour un rapport constant PVA / PVP (Figure 56). L'incorporation de l'espèce sulfonée se traduit d'abord par une augmentation du gonflement de la membrane à l'eau. A partir de 30 % en SSA, la limitation du gonflement liée à la réticulation est observée.

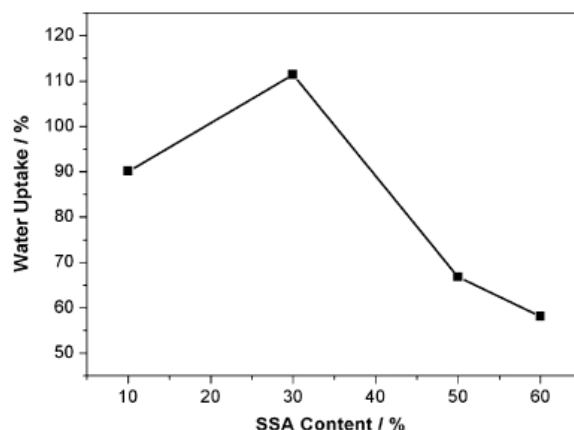


Figure 56. Gonflement à l'eau des semi-IPN PVA / PVP40 (0,4 g en PVP pour 1 g en PVA) en fonction du taux de SSA ajouté à température ambiante.

La perméabilité au méthanol en fonction du taux de PVP introduit dans le réseau semi-IPN a également été étudiée (Figure 57). Comme on peut le voir, cette propriété semble être corrélée avec le gonflement à l'eau des membranes.

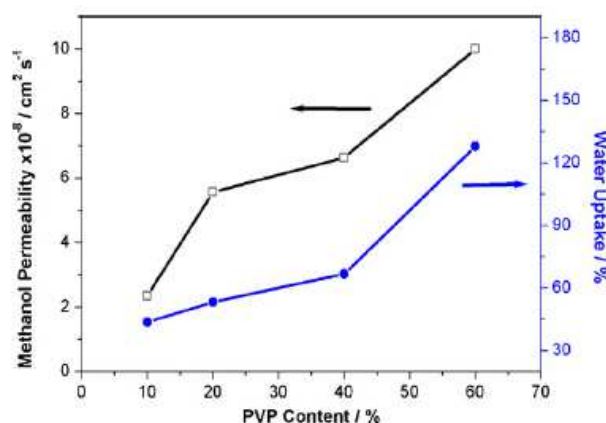


Figure 57. Perméabilité au méthanol des semi-IPN PVA / SSA50 (0,5 g en SSA pour 1 g en PVA) en fonction du taux de PVP incorporé.

Pour valider ce type de semi-IPN comme membrane pour pile DMFC, Huang et al. [62] ont effectué un test en pile avec une monocellule à température ambiante et une concentration en méthanol de 2M (Figure 58). Une densité de puissance similaire à celle d'une cellule équipée d'une membrane Nafion<sup>®</sup> 115 a été obtenue.

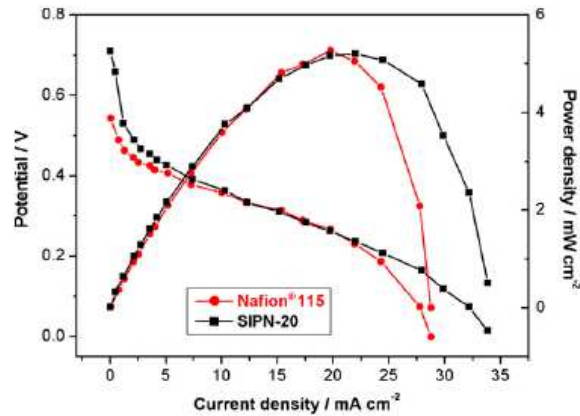


Figure 58. Courbe de polarisation obtenue avec une membrane PVA / SSA50 / PVP20 (1 g de PVA / 0,5 g de SSA et 0,2 g de PVP).

Toujours dans l'optique de développer des membranes pour la pile DMFC, Kwon et al.[63] ont étudié l'influence des conditions de mise en œuvre sur la morphologie d'un semi-IPN basé sur un polysulfone associé à un oligomère polysulfone sulfoné porteur de fonctions terminales acryliques à partir desquelles une photoréticulation est effectuée. En utilisant la méthode dite de coulée évaporation pour élaborer les membranes, Kwon et al. ont étudié quatre températures différentes pour évaporer le solvant et procéder ensuite à la photoréticulation (Figure 59).

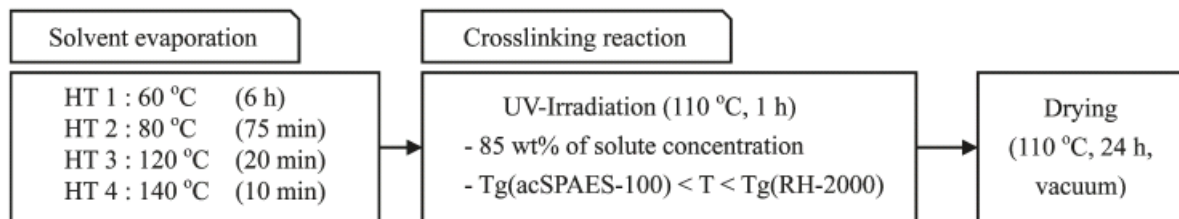


Figure 59. Conditions d'élaboration des membranes semi-IPN polysulfone / polysulfone sulfoné réticulé.

Ils ont ainsi montré par une étude des membranes par TEM et AFM, que la cinétique d'évaporation du solvant influence la morphologie de type biphasique co-continue (Figure 60). Le domaine ionique composé du polysulfone sulfoné réticulé a une nano dimension qui varie entre 27 (HT1) et 72 nm (HT4) qui laisse supposer qu'une démixtion des deux structures est favorisée à haute température (Figure 60).

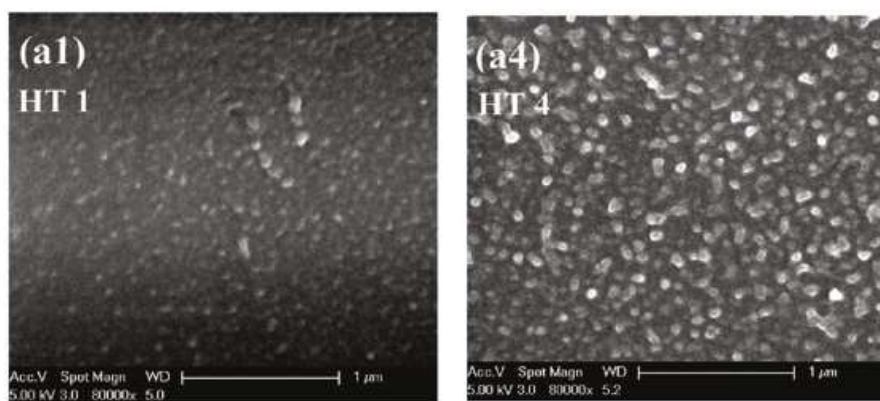


Figure 60. Image TEM (microscope électronique en transmission) des membranes semi-IPN polysulfone / polysulfone sulfoné réticulé.

Un léger effet de la morphologie sur la conductivité ionique des membranes mais aussi de façon plus marquée sur la perméabilité au méthanol a été constatée (Figure 61).

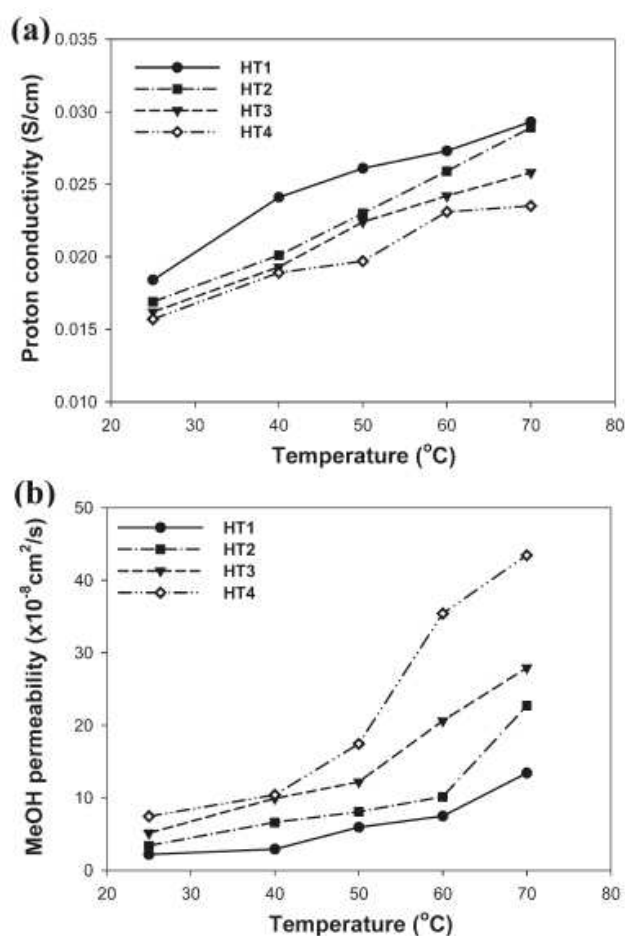


Figure 61. Conductivité ionique (a) et perméabilité au méthanol (b) des membranes semi-IPN polysulfone / polysulfone sulfoné réticulé en fonction de la température.

L'approche suivie par Prakash et al.[64] pour élaborer des membranes semi-IPN pour la pile DMFC consiste à imprégner une membrane faite à partir d'un polymère fluoré (le PVDF, polyvinylidène fluoride) par un mélange de styrène et de divinylbenzène qui, dans un second temps, copolymérisent thermiquement. Le polystyrène réticulé ainsi obtenu est ensuite sulfoné (Figure 62).

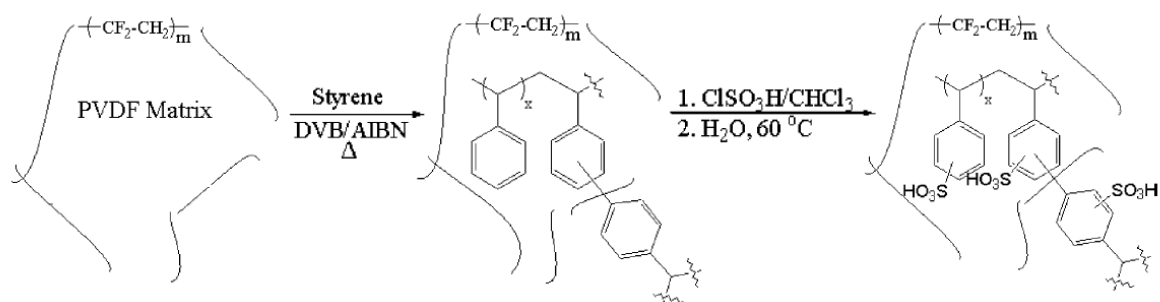


Figure 62. Synthèse des semi-IPN PVDF / polystyrène sulfoné réticulé.

Comme on peut le voir sur la Figure 63 la conductivité ionique de ce type de membrane est comparable à celle du Nafion<sup>®</sup> 117.

Membrane sample (thickness)	Specific conductivity ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) (various samples)	Average specific conductivity ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
A (313 $\mu\text{m}$ )	(a) 83.6, (b) 76.8, (c) 81.0, (d) 80.8	80.6
B (188 $\mu\text{m}$ )	(a) 83.8, (b) 92.8, (c) 85.4, (d) 87.6	87.4
C (163 $\mu\text{m}$ )	(a) 75.9, (b) 78.5, (c) 75.6	76.7
D (125 $\mu\text{m}$ )	(a) 57.8, (b) 52.7, (c) 55.2	55.2
Nafion <sup>®</sup> -117 (175 $\mu\text{m}$ )	76.3	76.3

Figure 63. Conductivité ionique des membranes semi-IPN PVDF / polystyrène sulfoné réticulé.

A partir de tests en pile, il a été montré que la diffusion du méthanol à travers la membrane semi-IPN PVDF / polystyrène sulfoné réticulé était bien plus faible que celle à travers une membrane Nafion<sup>®</sup> comme illustré Figure 64.



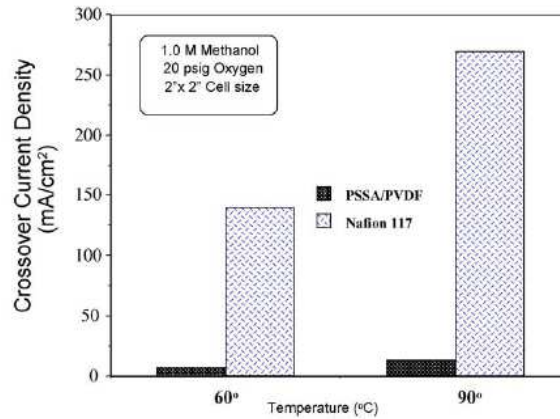


Figure 64. Mise en évidence de la diffusion du méthanol à travers la membrane dans les conditions de fonctionnement en pile.

Des tests en pile ont mis en évidence des performances un peu meilleures des membranes semi-IPN par rapport au Nafion® (Figure 65). Une densité de puissance de l'ordre de  $53 \text{ mW.cm}^{-2}$  a été obtenue pour une membrane semi-IPN contre  $45 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour le Nafion® 117.

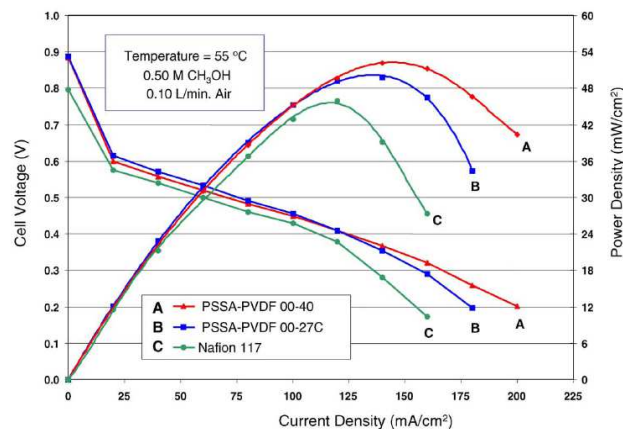
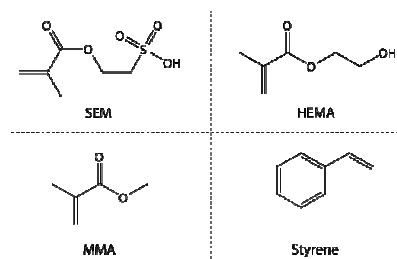


Figure 65. Courbe de polarisation d'une membrane semi-IPN PVDF / polystyrène sulfoné réticulé.

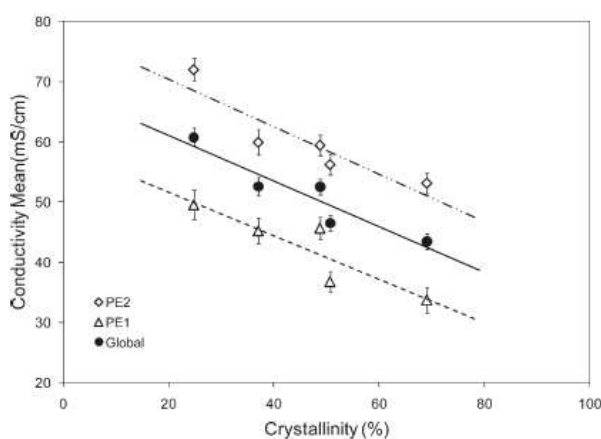
Zapata et al.[65] ont également utilisé un PVDF (Kynar®) mais aussi des copolymères PVDF / HFP (hexafluoropropylène) pour élaborer des semi-IPN en les associant à différents copolymères contenant des unités acryliques et styrène (Figure 66) réticulées à l'aide d'un di ou tri-isocyanate.





**Figure 66.** Précurseurs utilisés pour la formation des copolymères réticulés contenant des unités acryliques et styrène.

Deux compositions du polymère réticulé ont été envisagées en changeant le taux de monomère sulfoné. En incorporant différents grades de PVDF ou de copolymère PVDF / HFP, une large série de membranes semi-IPN a été obtenue. La caractérisation de ces membranes a montré qu'à proportion équivalente de polymère réticulé dans le réseau semi-IPN, celui contenant le plus fort taux d'acide sulfonique conduit de manière logique aux conductivités ioniques les plus fortes. Il a été également observé que cette conductivité dépendait de la nature du polymère linéaire et que les valeurs obtenues étaient meilleures avec les copolymères PVDF / HFP. Par ailleurs, une corrélation a été établie entre la conductivité ionique et les propriétés physiques du PVDF (taux de cristallinité, taille des phases cristallines) comme illustré Figure 67.



**Figure 67.** Conductivité ionique des membranes semi-IPN PVDF / copolymères acrylo-styrène réticulé sulfoné en fonction du taux de cristallinité du PVDF.

Une approche similaire à celle de Zapata a été suivie par Moszczynski et al.[66] pour concevoir des membranes semi-IPN à partir de PVDF (Kynar<sup>®</sup>) combiné à des polymères réticulés à base de monomères acryliques et de styrène sulfoné ou de monomères acryliques et

d'éthylsulfonate de sodium. L'incorporation d'une phase silicate a été envisagée, conduisant à une meilleure stabilité mécanique des membranes.

### ***II.2.3. Polymère linéaire conducteur protonique + Réseau conducteur protonique***

Les différentes structures décrites dans les deux parties précédentes montrent l'intérêt de l'élaboration de réseaux semi-IPN utilisés en tant que membranes de PAC. Cependant, quelque soit la stratégie adoptée (incorporation d'un réseau à un polymère linéaire sulfoné ou d'un polymère linéaire non sulfoné à un réseau sulfoné), l'incorporation d'une structure non sulfonée s'accompagne d'une diminution de la CEI du matériau et se traduit généralement par une réduction de la conductivité.

Certains auteurs ont alors envisagé d'associer des ionomères à des réseaux conducteurs protoniques.

Le Nafion<sup>®</sup> a ainsi été incorporé à des structures réticulées conductrices. Pour cela des réseaux semi-IPN ont été réalisés par imprégnation. Les membranes de Nafion<sup>®</sup> prégonflées ont été plongées dans des solutions contenant des précurseurs (des monomères ou des polymères solubles) qui, après séchage, réticulent photochimiquement.

Selon ce procédé, Li et al.[67] ont associé le Nafion<sup>®</sup> à un polyvinylpyrrolidone (PVP) qui réticule photochimiquement à l'aide d'un diacide sulfonique diazostilbène (DAS). La caractérisation de ces membranes a révélé une réduction de la perméabilité au méthanol 50 % par rapport au Nafion<sup>®</sup> 117 et une augmentation de la conductivité de plus de 30 % pour un temps d'imprégnation relativement court (10 minutes).

Cho et al.[68] incorporent quant à eux le Nafion<sup>®</sup> à un poly(AMPS) qui réticule grâce à l'incorporation d'un diacrylate. Un semi-IPN obtenu par imprégnation du Nafion<sup>®</sup> d'une solution contenant 60 % en monomère sulfoné et 40 % en monomère réticulant a permis de diminuer la perméabilité au méthanol des membranes de Nafion<sup>®</sup> par 2 avec une conductivité identique.

La conception de semi-IPN dont les deux composants sont potentiellement conducteurs ioniques à partir d'autres polymères linéaires que le Nafion® a également été envisagée. Ainsi, en associant un poly(styrène sulfoné-co-anhydride maléique) (PSSA-MA) linéaire à un alcool polyvinylique réticulé à l'aide de l'acide sulfosuccinique (PVA / SSA), Lin et al.[69] ont obtenu différentes membranes en faisant varier la proportion respective de chaque composant du réseau semi-IPN.

La détermination de la conductivité ionique de ces membranes a montré qu'au-delà de 60 % en poids de PSSA-MA, la conductivité du réseau semi-IPN était supérieure à celle du Nafion® (Figure 68).

Membrane	Proton conductivity ( $S\ cm^{-1}$ )				Activation energy ( $kJ\ mol^{-1}$ )
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	
PVA/SSA20	$8.04 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-3}$	$1.75 \times 10^{-3}$	$2.58 \times 10^{-3}$	30.76
PVA/SSA20/PSSA-MA20	$3.46 \times 10^{-3}$	$5.47 \times 10^{-3}$	$7.82 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{-2}$	30.77
PVA/SSA20/PSSA-MA40	$9.94 \times 10^{-3}$	$1.29 \times 10^{-2}$	$1.63 \times 10^{-2}$	$2.78 \times 10^{-2}$	25.99
PVA/SSA20/PSSA-MA60	$1.79 \times 10^{-2}$	$2.22 \times 10^{-2}$	$3.25 \times 10^{-2}$	$4.35 \times 10^{-2}$	23.86
PVA/SSA20/PSSA-MA80	$2.96 \times 10^{-2}$	$3.65 \times 10^{-2}$	$3.88 \times 10^{-2}$	$5.49 \times 10^{-2}$	14.98
Nafion	$1.95 \times 10^{-2}$	$2.33 \times 10^{-2}$	$2.56 \times 10^{-2}$	$2.87 \times 10^{-2}$	9.90

Figure 68. Conductivité ionique des membranes semi-IPN PVA / SSA / PSSA-MA

Des tests en pile ont été réalisés avec le couple de gaz  $H_2 / O_2$  mais aussi avec le couple  $H_2 /$  air.

Une densité de puissance de plus de  $200\ W.cm^{-2}$  a été observée à  $50\ ^\circ C$  avec une alimentation en air à pression atmosphérique (Figure 69).

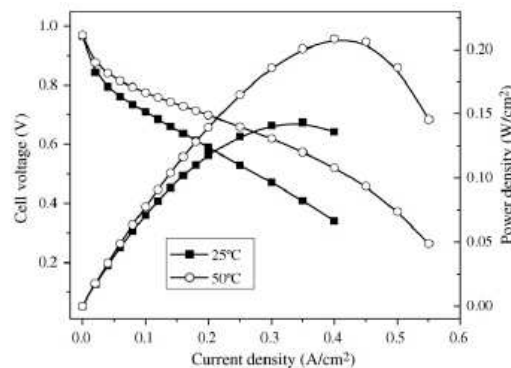


Figure 69. Courbes de polarisation obtenues en monocellule pour une membrane semi-IPN PVA / SSA / PSSA-MA.

Wu et al.[70] ont quant à eux travaillé sur la conception de membranes semi-IPN en utilisant un polymère aromatique hétérocyclique le poly(phtalazinone éther sulfone cétone) sulfoné (SPPEK) et un poly(acide acrylique) (PAA) réticulé avec le méthylène bis-acrylamide (MBA). Le polymère acrylique réticulé est obtenu par polymérisation radicalaire d'acide acrylique (AA) et du MBA en présence du SPPEK.

L'étude du gonflement à l'eau de ces membranes a montré que leur stabilité dimensionnelle était meilleure que celle d'une membrane Nafion<sup>®</sup> (Figure 70).

Samples	25 °C		90 °C	
	Water uptake (%)	Dimensional variation (area %)	Water uptake (%)	Dimensional variation (area %)
SPPEK-DS0.86	41.8	– <sup>a</sup>	51.5	4.4
DS0.86-2%-0.50	71.2	5.0	97.3	17.6
DS0.86-4%-0.50	63.4	–	70.6	4.9
SPPEK-DS0.71	27.4	–	30.9	–
DS0.71-2%-0.25	60.5	–	89.7	12.8
DS0.71-2%-0.50	50.5	–	59.5	–
SPPEK-DS1.01	105.4	27.6	Soluble	No measurement
Nafion			34.0	24.5

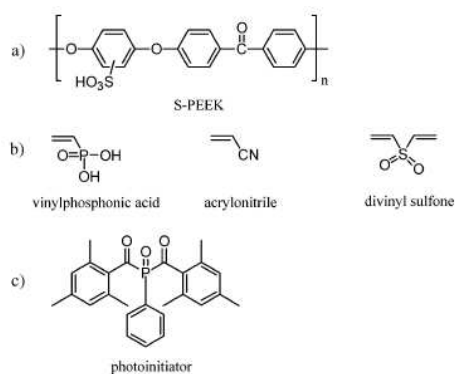
<sup>a</sup> No dimensional variation observed in test.

**Figure 70. Gonflement à l'eau des membranes semi-IPN SPPEK / AA - MBA.**

Exemple de la signification des acronymes utilisés : DS0.86-2%-0.5 signifie SPPEK d'un degré de sulfonation de 86 % ; rapport MBA / AA de 2 %, rapport SPPEK / AA de 0,5 g / 1 g.

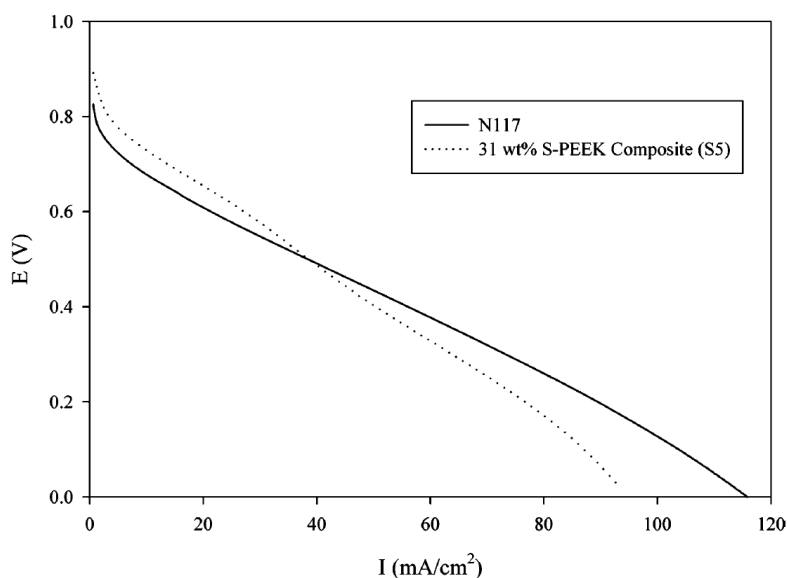
L'étude de la conductivité ionique de ces membranes a montré que les fonctions acide carboxylique du polyacrylique réticulé contribuaient au processus de transport des ions. Ainsi la membrane DS0.71-2%-025 présente une conductivité équivalente au Nafion<sup>®</sup> mais elle est quatre fois supérieure à celle du SPPEK-DS0.71 seul.

Schmeisser et al.[71] ont élaboré des membranes semi-IPN en déposant une solution contenant un polymère aromatique le sPEEK (Figure 71(a)), de l'acrylonitrile (ACN), de l'acide vinylphosphonique (VPA) et de la divinylsulfone (DVS) (Figure 71(b)) et un photoamorceur (Figure 71(c)) sur un support.



**Figure 71. Constituants du réseau semi-IPN sPEEK / copolymère réticulé ACN - VPA - DVS.**

Ce dépôt est ensuite placé sous une rampe UV pour provoquer la polymérisation des monomères ACN, PVA et DVS et donner un réseau réticulé contenant des fonctions acide phosphonique qui se trouve ainsi associé avec le PEEK sulfoné. Une légère variation de la conductivité en fonction du temps d'irradiation a été observée. La conductivité ionique passe par exemple de  $33 \text{ mS.cm}^{-1}$  après 15 minutes d'irradiation à  $50 \text{ mS.cm}^{-1}$  après 3 heures d'irradiation. Un test en pile a été réalisé à température ambiante avec une membrane contenant 31 % de PEEK sulfoné (Figure 72). Comme on peut le voir, les performances de cette membrane sont supérieures à celles du Nafion<sup>®</sup> entre 0,8 et 0,5 V.



**Figure 72. Courbe de polarisation d'une membrane semi-IPN sPEEK (33 %) / copolymère réticulé ACN - VPA - DVS (67 %).**

## CONCLUSION

Afin de trouver une alternative au Nafion<sup>®</sup>, de nombreux matériaux polymères conducteurs protoniques ont été développés et étudiés ces dernières années. Les polymères linéaires aromatiques sulfonés ont fait l'objet d'une attention particulière. Bien que certains d'entre eux possèdent de bonnes propriétés conductrices, le gonflement excessif à l'eau de ce type de polymères limite leur utilisation en tant que membrane de PEMFC.

Une approche récente, consistant à associer différentes macromolécules dans des réseaux semi-interpénétrés, a également permis l'élaboration de membranes conductrices protoniques présentant des propriétés intéressantes. Outre des conductivités protoniques élevées, ces matériaux présentent généralement un gonflement à l'eau limité, une stabilité dimensionnelle importante et une perméation au méthanol réduite.

Cette approche innovante pour la conception de nouveaux matériaux performants nous a paru particulièrement intéressante. D'après les résultats décrits dans la littérature, la présence concomitante au sein des membranes de zones hydrophiles et hydrophobes semble favorable à la formation de « chemins de conduction ». Il est communément accepté que cette organisation particulière permette l'obtention de conceptions protoniques élevées. Dans le cadre de ce travail, nous avons donc choisi d'élaborer des semi-IPN conducteurs protoniques en associant un polymère aromatique linéaire sulfoné à une structure tridimensionnelle fluorée.

Concernant la nature de l'ionomère linéaire, du fait de ses propriétés conductrices élevées, de sa bonne stabilité thermique et chimique, de sa haute  $T_g$  et de sa mise en œuvre aisée, le choix s'est porté sur un poly (aryl éther éther cétone) sulfoné (le sPEEK).

Nous avons par ailleurs décidé de l'associer à un réseau réticulé fluoré de type perfluorocyclobutane (PFCB). Ce polymère a été choisi d'une part pour sa stabilité et son inertie chimique, et d'autre part pour la nature hydrophobe de son squelette fluoré. Par l'association des deux types de structures (sPEEK et PFCB), l'obtention de matériaux comportant une organisation particulière favorable à une conduction protonique élevée est escomptée. Les réseaux de types PFCB ont également été choisis car ces matériaux sont connus pour être obtenus par simple polycondensation thermique de monomères contenant des fonctions trifluorovinyléther (TFVE) dans des solvants classiques.

Cette démarche se démarque des différentes approches décrites dans la littérature par le fait que le réseau incorporé dans le semi-IPN soit perfluoré.

Dans la perspective d'incorporer éventuellement des fonctions protoniques supplémentaires dans le réseau PFCB, un intérêt particulier sera porté à la synthèse de monomères TFVE sulfonés.

Le second chapitre de cette thèse sera donc consacré à la synthèse de monomères fonctionnels portant des fonctions TFVE (trifonctionnel, difonctionnel non sulfonés et sulfonés).

L'étude de la polycondensation de ces monomères sera ensuite menée dans le troisième chapitre. L'incorporation de fonctions sulfoniques sur des PFCB linéaires sera notamment décrite.

Enfin l'élaboration de réseaux semi-IPN contenant du sPEEK et un réseau PFCB réticulé sera abordée dans le quatrième chapitre. Une attention particulière sera accordée à la caractérisation des matériaux obtenus.

## REFERENCES

1. Grove, W.R., in "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum" 14. **1839**. p. 127-130.
2. Bacon, F.T., High pressure hydrogen-oxygen cell., in "BEAMA journal" 6. **1954**. p. 61-67.
3. Ezzell, B.R., Carl, W.P., and Mod, W.A. **US patent 4,358,412 Preparation of vinyl ethers 1982**. The Dow Chemical Company
4. Wakizoe, M., Velev, O.A., and Srinivasan, S., Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes. *Electrochim. Acta*, **1994**. 40 p. 335-344.
5. Yoshida, N., Ishisaki, T., Watanabe, A., and Yoshitake, M., Characterization of Flemion® membranes for PEFC. *Electrochim. Acta*, **1998**. 43 p. 3749-3754.
6. Merlo, L., Ghielmi, A., Cirillo, L., Gebert, M., and Arcella, V., Resistance to peroxide degradation of Hyflon® Ion membranes. *J. Power Sources*, **2007**. 171 p. 140-147.
7. Hsu, W.Y. and Gierke, T.D., Ion transport and clustering in Nafion® perfluorinated membranes. *J. Memb. Sci.*, **1983**. 13 p. 307-326.
8. Gebel, G., Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *Polymer*, **2000**. 41 p. 5829-5838.
9. Marestin, C., Gebel, G., Diat, O., and Mercier, R., Sulfonated Polyimides. *Adv. Polym. Sci.*, **2008**. 216 p. 185-258.
10. Genies, C., Mercier, R., Sillion, B., Cornet, N., Gebel, G., and Pineri, M., Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes. *Polymer*, **2001**. 42.
11. Yin, Y., Du, Q., Qing, Y., Zhou, Y., and Okamoto, K.-I., Sulfonated polyimides with flexible aliphatic side chains for polymer electrolyte fuel cells. *J. Memb. Sci.*, **2011**. 367 p. 211-219.
12. Saito, J., Miyatake, K., and Watanabe, M., Synthesis and properties of polyimide ionomers containing 1H-1,2,4-Triazole groups. *Macromolecules*, **2008**. 41 p. 2415-2420.
13. Sutou, Y., Yin, Y., Hu, Z., Chen, S., Kita, H., Okamoto, K.-I., Wang, H., and Kawasato, H., Synthesis and properties of sulfonated polyimides derived from bis(sulfophenoxy)benzidines. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2009**. 47 p. 1463-1477.
14. Chen, K., Chen, X., Yaguchi, K., Endo, N., Higa, M., and Okamoto, K.-I., Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides bearing sulfophenyl pendant groups for fuel cell application. *Polymer*, **2009**. 50 p. 510-518.
15. Sun, F., Wang, T., Yang, S., and Fan, L., Synthesis and characterization of sulfonated polyimides bearing sulfonated aromatic pendant group for DMFC applications. *Polymer*, **2010**. 51 p. 3887-3898.
16. Aoki, M., Asano, N., Miyatake, K., Uchida, H., and Watanabe, M., Durability of sulfonated polyimide membrane evaluated by long-term polymer electrolyte fuel cell operation. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**. 153 p. A1154-A1158.
17. Zhang, F., Li, N., Zhang, S., and Li, S., Ionomers based on multisulfonated perylene dianhydride: Synthesis and properties of water resistant sulfonated polyimides. *J. Power Sources*, **2010**. 195 p. 2159-2165.



18. Saito, J., Tanaka, M., Hirai, M., Nanasaawa, M., Miyatake, K., and Watanabe, M., Polyimide ionomer containing superacid groups. *Polym. Adv. tech.*, **2011**. 22 p. 1305-1310.
19. Nolte, R., Ledjeff, K., Bauer, M., and Mülhaupt, R., Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone)-A versatile proton conducting membrane materials for modern energy conversion technologies. *J. Memb. Sci.*, **1993**. 83 p. 211-220.
20. Chao, H.S. and Kelsey, D.R. *Process for preparing sulfonated poly(arylether) resins* **1986**.
21. Miyatake, K., Chikashige, Y., and Watanabe, M., Novel sulfonated poly(arylene ether): A proton conductive polymer electrolyte designed for fuel cells. *Macromolecules*, **2003**. 36 p. 9691-9693.
22. Wang, F., Hickner, M.A., Kim, Y.S., A., Z.T., and Mc Grath, J.E., Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymer: candidates for new proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.*, **2002**. 197 p. 231-242.
23. Ueda, M., Toyota, H., Ochi, T., Sugiyama, J., Yonetake, K., Masuko, T., and Teramoto, T., Synthesis and characterization of aromatic poly(ether sulfone)s containing pendant sodium sulfonated groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1993** p. 853-858.
24. Harrison, W.L., Hickner, M.A., Kim, Y.S., and Mc Grath, J.E., Poly(arylene ether sulfone) copolymers and related systems from disulfonated monomer buildingblocks: synthesis, characterization, and performance-A topical review. *Fuel cells*, **2005**. 5.
25. Schuster, M., Kreuer, K.-D., Andersen, H., and maier, J., Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermooxidatively stable proton conducting ionomers. *Macromolecules*, **2007**. 40 p. 598-607.
26. Karlsson, L.E. and Jannasch, P., Polysulfone ionomers for proton conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones. *J. Memb. Sci.*, **2004**. 230 p. 61-70.
27. Gao, N., Zhang, F., Zhang, S., and Liu, J., Novel cardo poly(arylene ether sulfone)s with pendant sulfonated aliphatic side chains for proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.*, **2011** p. 49-56.
28. Li, N., Shin, D.W., Hwang, D.S., Lee, Y.M., and Guiver, M., Polymer electrolyte membrane derived from new sulfone monomers with pendant sulfonic acid groups. *Macromolecules*, **2010**. 43 p. 9810-9820.
29. Lee, H.-S., Roy, A., Lane, O., Dunn, S., and Mc Grath, J.E., Hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone) via low-temperature coupling reactions for proton exchange membranes fuel cells. *Polymer*, **2008**. 49 p. 715-723.
30. Lee, H.S., Badani, A.S., Roy, A., and Mc Grath, J.E., Segmented sulfonated poly(arylene ether sulfone)-b-polyimide copolymers for proton exchange membrane fuel cells.. I. Copolymer synthesis and fundamental properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2007**. 45 p. 4879-4890.
31. Lee, H.S., Roy, A., Lane, O., and Mc Grath, J.E., Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone)-b-polybenzimidazole copolymers for high temperature low humidity proton exchange membrane fuel cells. *Polymer*, **2008**. 49 p. 5387-5396.
32. Ng, F., Bae, B., Miyatake, K., and Watanabe, M., Polybenzimidazole block sulfonated poly(arylene ether sulfone) ionomers. *Chem. Commun.*, **2011**. 47 p. 8895-8897.
33. Zaidi, S.M.J., Mikhailenko, S.D., Robertson, G.P., Guiver, M.D., and Kaliaguine, S., Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.*, **2000**. 173 p. 17-34.
34. Wang, F., Chen, T., and Xu, J., Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**. 199 p. 1421-1426.

35. Gil, M., Ji, X., Li, X., Na, H., Hampsey, J.E., and Lu, Y., Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* , **2004**. 234 p. 75-81.
36. Liu, B., Kim, Y.S., Hu, W., Robertson, G., Pivovar, B.S., and Guiver, M.D., Homopolymer-like sulfonated phenyl and diphenyl poly(arylene ether ketone)s for fuel cell applications. *J. Power Sources*, **2008**. 185 p. 899-903.
37. Pang, J., Zhang, H., Li, X., Wang, L., Liu, B., and Jiang, Z., Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether)s with sulfoalkyl pendant groups for proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.*, **2008**. 318 p. 271-279.
38. Wainright, J.S., Wang, J.T., Weng, D., Savinell, R.F., and M., L., Acid-doped polybenzimidazole: a new polymer electrolyte. **1995**. 142 p. L121-L123.
39. Xiao, L., Zhang, H., Jana, T., SCanlon, E., CHen, R., CHoe, E.W., Ramanathan, L.S., and Benicewicz, B.C., Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazole for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Fuel cells*, **2005**. 5 p. 287-295.
40. Mader, J.A. and Benicewicz, B.C., Sulfonated polybenzimidazoles for high temperature PEM fuel cells. *Macromolecules*, **2010**. 43 p. 6706-6715.
41. Glipa, X., El Haddad, M., Jones, D.J., and Roziere, J., Synthesis and characterization of sulfonated polybenzimidazole : a highly conducting proton exchange polymer. *Solid State Ionics*, **1997**. 97 p. 323-331.
42. Qing, S., Huang, W., and Yan, D., Synthesis and properties of soluble sulfonated polybenzimidazoles. *Reactive and Functional Polymers*, **2006**. 66 p. 219-227.
43. Tan, N., Xiao, G., Yan, D., and Sun, G., Preparation and properties of polybenzimidazoles with sulfophenylsulfonyl pendant groups for proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.*, **2010**. 353 p. 51-59.
44. Jouanneau, J., Mercier, R., Gonon, L., and Gebel, G., Synthesis of sulfonated polybenzimidazoles from functionalized monomers: Preparation of ionic conducting membranes. *Macromolecules*, **2007**. 40 p. 983-990.
45. Ghassemi, H. and Mc Grath, J.E., Synthesis and properties of new sulfonated poly(p-phenylene) derivatives for proton exchange membranes. *Polymer*, **2004** p. 5847-5854.
46. S., S. and Ohira, A., Novel highly conductive sulfonated poly(p-phenylene) from 2,5-dichloro-4-(phenoxypropyl)benzophenone as proton exchange membranes for fuel cell applications. *Chem. Commun.*, **2009** p. 4744-4746.
47. Fujimoto, C.H., Hickner, M.A., Cornelius, C.J., and Loy, D.A., Ionomeric Poly(phenylene) Prepared by Dies-Alder polymerization: Synthesis and physical properties of novel polyelectrolyte. *Macromolecules*, **2005**. 38 p. 5010-5016.
48. Sperling, L.H., Interpenetrating polymer networks. *CHEMTECH*, **1988**. february p. 104-109.
49. Sperling, L.H., Interpenetrating polymer networks: an overview, in "*Advances in chemistry*" 239. **1994**. p. 3-38.
50. Matsuguchi, M. and Takahashi, H., Methanol permeability and proton conductivity of a semi-interpenetrating polymer networks (IPNs) membrane composed of Nafion and cross-linked DVB. *J. Membr. Sci.* , **2006**. 281 p. 707-715.
51. Guan, Y., Pu, H., Pan, H., Chang, Z., and Jin, M., Proton conducting membranes based on semi-interpenetrated polymer network of nafion and polybenzimidazole. *polymer*, **2010**. 51 p. 5473-5481.

52. Pan, H., Pu, H., Wan, D., Jin, M., and Chang, Z., Proton exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer networks of fluorine-containing polyimide and Nafion. *J. Power Sources* **2010**. 195 p. 3077-3083.
53. Pan, H., Pu, H., Jin, M., Wan, D., and Chang, Z., Semi-interpenetrated polymer networks of nafion and fluorine-containing polyimide with crosslinkable vinyl group. *Polymer*, **2010**. 51 p. 2305-2312.
54. Qiao, J., Hamaya, T., and Okada, T., New highly proton-conducting membrane poly(vinylpyrrolidone)(PVP) modified poly(vinyl alcohol)/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PVA-PAMPS) for low temperature direct methanol fuel cells (DMFCs). *Polymer* **2005**. 46 p. 10809-10816.
55. Qiao, J., Ikesaka, S., Saito, M., Kuwano, J., and Okada, T., Life test of DMFC using poly(ethylene glycol)bis(carboxymethyl)ether plasticized PVA/PAMPS proton-conducting semi-IPNs. *Electrochem. Commun.* , **2007**. 9 p. 1945-1950.
56. Qiao, J., Hamaya, T., and Okada, T., Chemically Modified Poly(vinyl alcohol)-Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) as a Novel Proton-Conducting Fuel Cell Membrane. *Chem. Mater.* , **2005**. 17 p. 2413-2421.
57. Seo, J., Jang, W., Lee, S., and Han, H., The stability of semi-interpenetrating polymer networks based on sulfonated polyimide and poly(ethylene glycol) diacrylate for fuel cell applications. *Polym. Degrad. Stab.* , **2008**. 93 p. 298-304.
58. Lee, C.-H. and Wang, Y.-Z., Synthesis and characterization of epoxy-based semi-interpenetrating polymer networks sulfonated polyimides proton-exchange membranes for direct methanol fuel cell applications. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , **2008**. 46 p. 2262-2276.
59. Han, M., Zhang, G., Li, M., Wang, S., Liu, Z., Li, H., Zhang, Y., Xu, D., Wang, J., Ni, J., and Na, H., Sulfonated poly(ether ether ketone)/ polybenzimidazole oligomer / epoxy resin composite membranes in situ polymerization for direct methanol fuel cell usages. *J Power Sources*, **2011**. 196 p. 9946-9923.
60. Xue, Y., Fu, R., Wu, C., Lee, J.Y., and Xu, T., Acid-base hybrid polymer electrolyte membranes based on SPEEK. *J Memb Sci*, **2010**. 350 p. 148-153.
61. Fu, T.Z., Liu, J., Cui, Z.M., Ni, J., Zhang, G., YU, H.B., Zhao, C.J., Shi, Y.H., Na, H., and Xing, W., Sulphonated tetramethyl poly(ether ether ketone) / epoxy / sulphonated phenol novolac semi-IPN membranes for direct methanol fuel cells *fuel cells*, **2009**. 5 p. 570-578.
62. Huang, Y.F., Chuang, L.C., Kannan, A.M., and Lin, C.W., Proton-conducting membranes with high selectivity from cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) for direct methanol fuel cell applications. *J. Power Sources* **2009**. 186 p. 22-28.
63. Kwon, Y.H., Kim, S.C., and Lee, S.-Y., Nanoscale Phase Separation of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)/Poly(ether sulfone) Semi-IPNs for DMFC Membrane Applications. *Macromolecules* **2009**. 42 p. 5244-5250.
64. Prakash, G.K.S., Smart, M.C., Wang, Q.-J., Atti, A., Pleynet, V., Yang, B., McGrath, K., Olah, G.A., Narayanan, S.R., Chun, W., Valdez, T., and Surampudi, S., High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrenesulfonic) acid (PSSA)-poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes. *J. Fluorine Chem.* , **2004**. 125 p. 1217-1230.
65. Zapata, P., Mountz, D., and Meredith, J.C., High-Throughput Characterization of Novel PVDF/Acrylic Polyelectrolyte Semi-Interpenetrated Network Proton Exchange Membranes. *Macromolecules* **2010**. 43 p. 7625-7636.
66. Moszczynski, P., Kalita, M., Parzuchowski, P., Siekierski, M., and Wieczorek, W., Interpenetrating ionomer-polymer networks obtained by the in situ polymerization in pores of PVdF sponges as potential membranes in PEMFC applications. *J. Power Sources* **2007**. 173 p. 648-656.

67. Li, T., Zhong, G., Fu, R., and Yang, Y., Synthesis and characterization of Nafion/cross-linked PVP semi-interpenetrating polymer network membrane for direct methanol fuel cell. *J. Membr. Sci.* , **2010**. 354 p. 189-197.
68. Cho, K.-Y., Jung, H.-Y., Shin, S.-S., Choi, N.-S., Sung, S.-J., Park, J.-K., Choi, J.-H., Park, K.-W., and Sung, Y.-E., Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta* **2004**. 50 p. 589-593.
69. Lin, C.W., Huang, Y.F., and Kannan, A.M., Semi-interpenetrating network based on cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride) as proton exchange fuel cell membranes. *J. Power Sources* **2007**. 164 p. 449-456.
70. Wu, X., He, G., Gu, S., Hu, Z., and Yao, P., Novel interpenetrating polymer network sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone)/polyacrylic acid proton exchange membranes for fuel cells. *J. Membr. Sci.* , **2007**. 295 p. 80-87.
71. Schmeisser, J., Holdcroft, S., Yu, J., Ngo, T., and McLean, G., Photocuring and Photolithography of Proton-Conducting Polymers Bearing Weak and Strong Acids. *Chem. Mater.* , **2005**. 17 p. 387-394.



---

## **CHAPITRE 2**

# **SYNTHESE DE MONOMERES TFVE**

---



<b><u>I.</u></b>	<b><u>SYNTHESE DE FONCTIONS TRIFLUOROVINYLETHER,</u></b>	
	<b><u>GENERALITES.....</u></b>	<b><u>81</u></b>
<b>I.1.</b>	<b>REACTION DE FLUOROALKYLATION .....</b>	<b>82</b>
<b>I.2.</b>	<b>REACTION DE DESHALOGENATION.....</b>	<b>83</b>
<b><u>II.</u></b>	<b><u>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MONOMERES BIS-TFVE.</u></b>	<b><u>85</u></b>
<b>II.1.</b>	<b>PAR VOIE CONVENTIONNELLE .....</b>	<b>85</b>
<b>II.2.</b>	<b>A PARTIR D'UN PRECURSEUR MONOFONCTIONNEL .....</b>	<b>86</b>
<b>II.3.</b>	<b>MONOMERES BIS-TFVE SYNTHETISES .....</b>	<b>90</b>
<b><u>III.</u></b>	<b><u>SYNTHESE DE MONOMERES TRIS-TFVE .....</u></b>	<b><u>95</u></b>
<b>III.1.</b>	<b>PAR TRIFONCTIONNALISATION D'UN PRECURSEUR MONO-TFVE .....</b>	<b>97</b>
<b>III.2.</b>	<b>PAR VOIE CONVENTIONNELLE .....</b>	<b>101</b>
<b><u>IV.</u></b>	<b><u>SYNTHESE DE MONOMERES BIS-TFVE SULFONES.....</u></b>	<b><u>103</u></b>
<b>IV.1.</b>	<b>PAR SULFONATION DIRECTE D'UN PRECURSEUR BIS-TFVE .....</b>	<b>104</b>
<b>IV.1.1.</b>	<b>AVEC DES AGENTS DE SULFONATION "CLASSIQUES" .....</b>	<b>104</b>
<b>IV.1.2.</b>	<b>A PARTIR D'UN INTERMEDIAIRE ORGANOMETALLIQUE.....</b>	<b>105</b>
<b>IV.2.</b>	<b>PAR ELIMINATION SUR UN PRECURSEUR COMPORTANT UNE FONCTION SULFONIQUE PROTEGEE .....</b>	<b>112</b>
<b>IV.2.1.</b>	<b>SYNTHESE D'UN PRECURSEUR FLUOROALKYLE PORTANT DES FONCTIONS CHLORURE DE SULFONYLE .</b>	<b>113</b>
<b>IV.2.2.</b>	<b>SYNTHESE A PARTIR D'UN PRECURSEUR PORTANT DES FONCTIONS FLUORURE DE SULFONYLE .....</b>	<b>115</b>
<b>IV.2.3.</b>	<b>SYNTHESE A PARTIR D'UN PRECURSEUR PORTANT DES FONCTIONS ESTER SULFONIQUE. ....</b>	<b>118</b>
	<b><u>CONCLUSION .....</u></b>	<b><u>131</u></b>
	<b><u>REFERENCES.....</u></b>	<b><u>132</u></b>





La première partie de ce travail a consisté à synthétiser différents précurseurs portant des fonctions trifluorovinyléther. Trois types de composés ont été synthétisés :

- Des monomères bis(trifluorovinyl éther)s

Ces composés difonctionnels sont destinés à permettre la synthèse de polymères perfluorocyclobutanes linéaires ou d'oligomères téléchéliques.

- Des monomères tris(trifluorovinyl éther)s

Ces précurseurs trifonctionnels permettent la réticulation d'oligomères téléchéliques et l'obtention de réseaux réticulés perfluorocyclobutanes.

- Des monomères bis(trifluorovinyl éther)s sulfonés

L'incorporation de ces monomères lors de la réaction de polycondensation permet d'introduire des fonctions sulfoniques dans les structures polyperfluorocyclobutanes.

## I. SYNTHÈSE DE FONCTIONS TRIFLUOROVINYLETHER, GENERALITES

La synthèse conventionnelle de fonctions trifluorovinyléther (TFVE) se fait en deux étapes, avec tout d'abord la fluoroalkylation d'une fonction phénol par le 1,2-dibromotétrafluoroéthane :  $Br - CF_2 - CF_2 - Br$  (DBTFE), puis la déshalogénéation des fonctions 2-bromo-fluoroalkylées obtenues en présence de zinc (Figure 1).

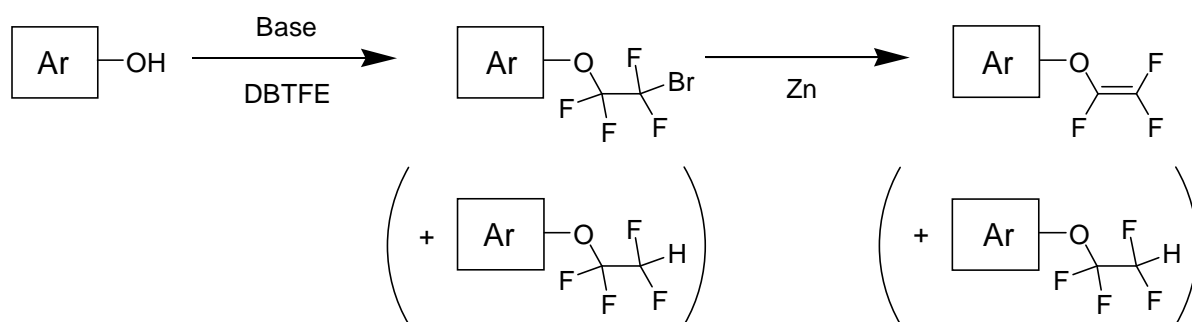


Figure 1. Schéma de synthèse d'un TFVE aromatique à partir d'un phénol.

La formation du TFVE s'accompagne aussi bien dans l'étape de fluoroalkylation que dans l'étape d'élimination de la formation d'un sous produit hydrogéné de type  $O - CF_2 - CF_2 - H$ .

### I.1. Réaction de fluoroalkylation

Wakselman et al.[1, 2] se sont intéressés au mécanisme de la réaction et proposent un schéma réactionnel faisant intervenir un intermédiaire gazeux, le tétrafluoroéthylène. (Figure 2).

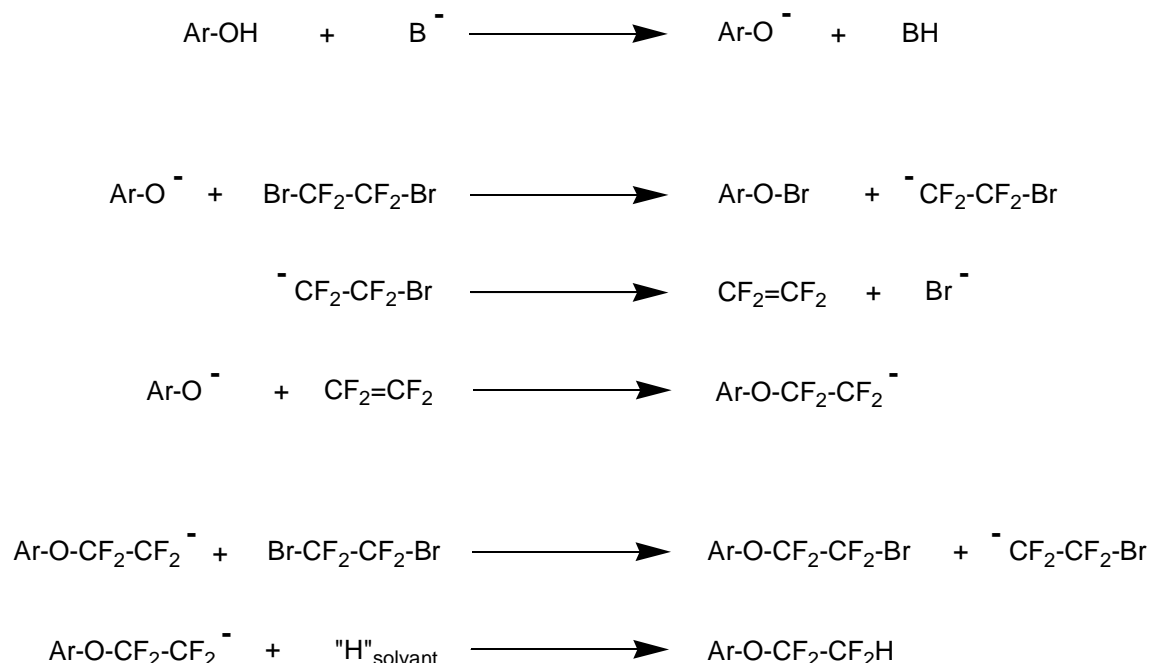


Figure 2. Mécanisme proposé pour la réaction de fluoroalkylation.

Selon ce mécanisme, la réaction implique la présence d'un intermédiaire réactionnel qui, en présence de composés protiques, (typiquement de l'eau résiduelle présente dans le solvant ou réactifs hygroscopiques) est susceptible de conduire à la formation du sous produit hydrogéné « CF<sub>2</sub>H ».

De nombreuses études décrivent l'influence des conditions expérimentales (nature du solvant, de la base impliquée, température) sur l'importance de cette réaction secondaire indésirable. Parmi les solvants considérés (NMP, DMF, diglyme, DMSO), le DMSO apparaît le plus approprié[3]. Les phénates nécessaires pour la réaction de fluoroalkylation peuvent être obtenus par réaction des phénols correspondants sur différentes bases (méthanolate de potassium [4], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH...). La nucléophilie du phénate a une importance à la fois sur le rendement de la réaction, la cinétique et la formation de CF<sub>2</sub>H. De fait, Li et al.[3] utilisent Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui conduit à un phénate très dissocié et donc plus nucléophile qu'un phénate de potassium.

Lorsqu'ils sont formés préalablement à la réaction de fluoroalkylation, l'utilisation des phénates doit être précédée d'un séchage intensif[4]. La formation *in-situ* des phénates est également envisagée[1, 3]. Une déshydratation du milieu par distillation azéotropique avec du toluène avant l'ajout du DBTFE[5, 6] ou l'utilisation de NaH [7-9] sont alors préconisées.

Les travaux de Li et al.[3] suggèrent que la température de la réaction a une grande importance sur la quantité de CF<sub>2</sub>H. Ainsi, pour une réaction effectuée sous micro-ondes à 140 °C, une proportion supérieure à 30 % en sous produit est formée. En d'autres termes, à haute température, la réaction de formation des fonctions -CF<sub>2</sub>H entre en compétition avec la réaction de fluoroalkylation.

## I.2. Réaction de déshalogénéation

A partir des précurseurs contenant les motifs bromotétrafluoroéthane, les trifluorovinyl éthers sont obtenus par action du zinc lors d'une réaction de déshalogénéation. Cette réaction se fait généralement dans l'acétonitrile à reflux. Toutefois, comme dans la première étape, la formation du sous produit hydrogéné CF<sub>2</sub>H est observée. Ceci s'explique par le mécanisme décrit ci-dessous (Figure 3).

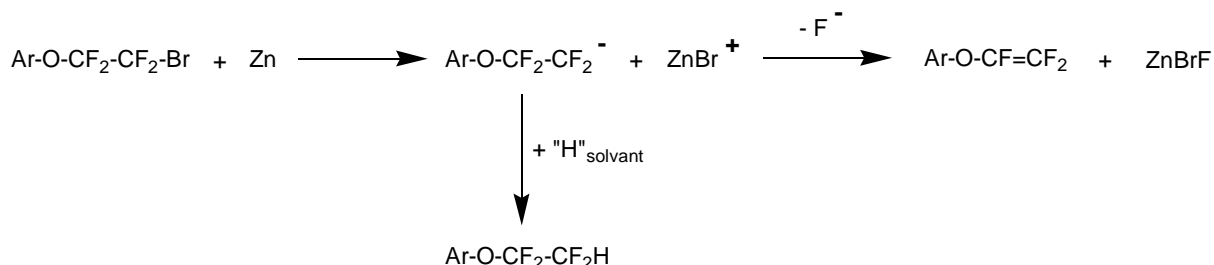


Figure 3. Mécanisme de la réaction de déshalogénéation.

La cinétique de cette réaction dépend fortement du substrat utilisé. Comme pour la réaction de fluoroalkylation, la présence de protons labiles dans le milieu favorise la formation de fonctions CF<sub>2</sub>H indésirables.

Le développement de nouvelles conditions expérimentales permettant de minimiser la formation de ce sous produit revêt un intérêt considérable. Wlassics et al.[10] ont récemment montré qu'il était possible de réduire la formation de composés hydrogénés (CF<sub>2</sub>H) lors de la réaction de déshalogénéation, en utilisant un mélange spécifique de solvants fluorés et d'un co-

solvant hydrogéné. Ces auteurs utilisent plus particulièrement un mélange de Galden<sup>®</sup> D100 (mélange 80/20 de perfluoro-2-butylfurane et perfluoro-2-propylpyrane) et de DMAc. D'après ces auteurs, la formation du sous-produit hydrogéné indésirable est limitée car la réaction se produit essentiellement à l'interface du système, qui est biphasique à la température à laquelle se fait la réaction.

La présence de certaines fonctions chimiques est incompatible avec la formation des TFVE. Ainsi, les fonctions présentant des protons labiles (amine, phénol, acide...) entraînent la formation massive de sous produit hydrogéné. Dans ce cas, des stratégies de synthèse incluant des étapes de protection et de déprotection doivent alors être mise en place pour permettre la formation de TFVE contenant ces fonctions. La formation du 4-trifluorovinyl-oxy-aminobenzène à partir du 4-acétamidophénol plutôt qu'à partir du 4-aminophénol par Choi et al.[11] en est une parfaite illustration (Figure 4).

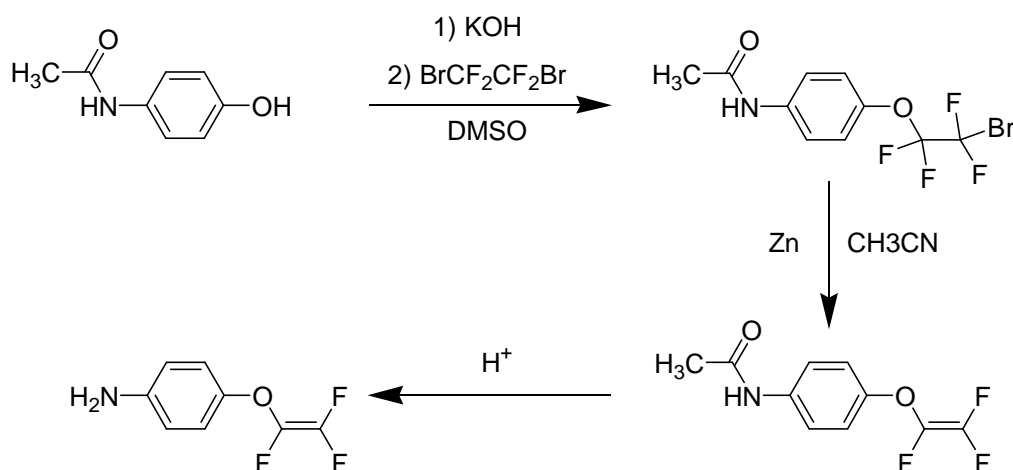


Figure 4. Synthèse du 4-amino-trifluorovinyl-oxybenzene à partir du 4-acétamidophénol.

## II.SYNTHESE ET CARACTERISATION DE MONOMERES BIS-TFVE

Deux approches sont généralement décrites pour la synthèse de composés bis-TFVE. La première est effectuée à partir de précurseurs phénoliques par fluoroalkylation / élimination comme décrit précédemment. La seconde est basée sur des synthèses multi-étapes utilisant un précurseur TFVE monofonctionnel.

Dans la perspective de synthétiser des poly(perfluorocyclobutane) de haute masse molaire, l'obtention de monomères TFVE difonctionnels exempts de fonctions  $\text{CF}_2\text{H}$  est capitale. En effet la polycondensation des fonctions TFVE s'effectue par réaction de cycloaddition  $2\pi + 2\pi$ . La présence de fonctions  $\text{CF}_2\text{H}$ , inertes vis-à-vis de cette réaction, est donc susceptible de limiter la croissance des chaînes macromoléculaires en jouant le rôle d'agent de terminaison. L'obtention de monomères de très haut degré de pureté est donc indispensable.

### II.1. Par voie conventionnelle

Différents monomères bis-TFVE, synthétisés par voie conventionnelle en deux étapes et d'après un protocole de synthèse similaire à celui décrit par Babb et al.[5], sont représentés en Figure 5 (**1** à **6**[5], **7** et **8**[8, 9], **9**[6] et **10**[12]).

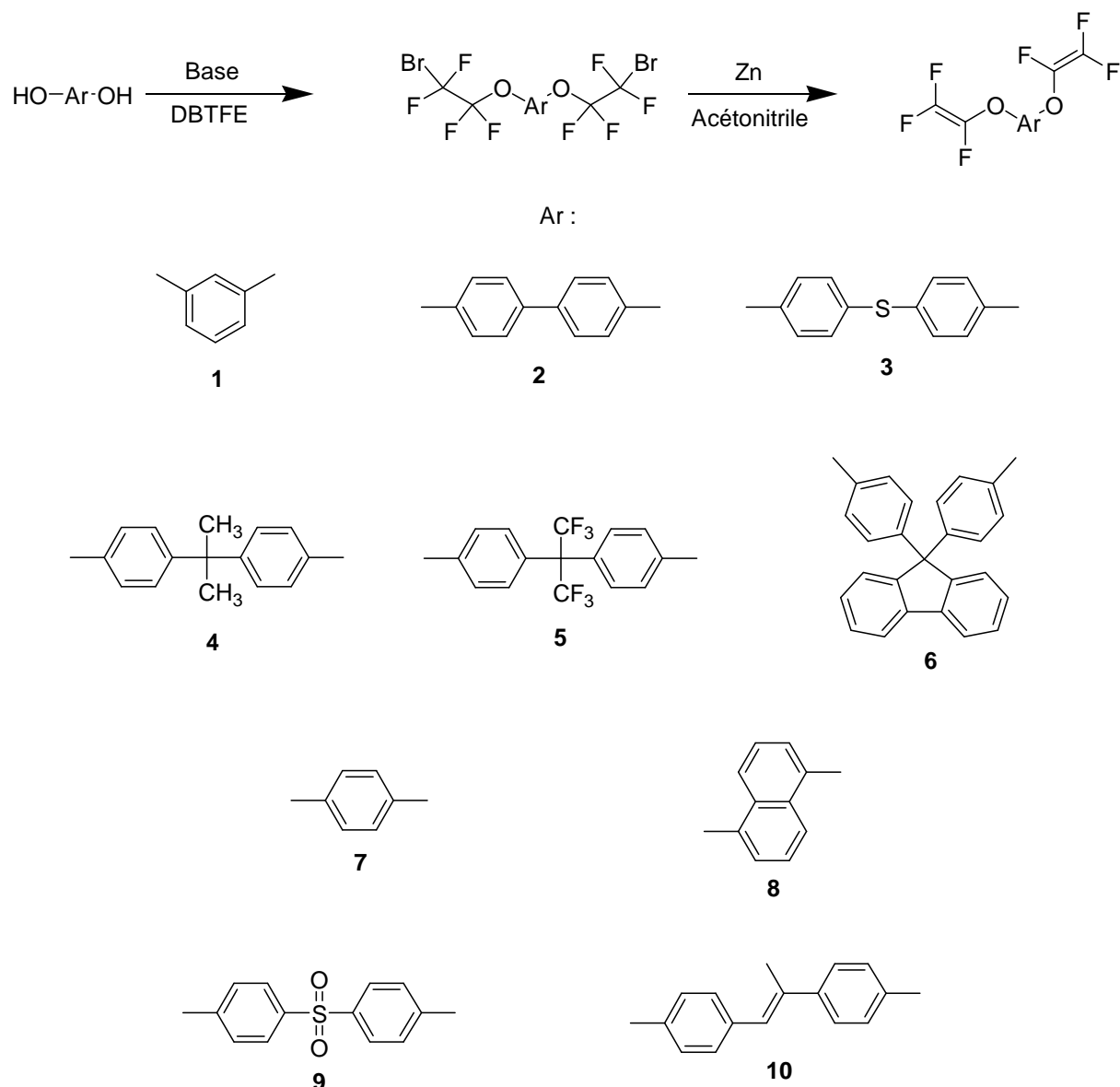


Figure 5. Monomères bis-TFVE obtenus à partir de bisphénols par fluoralkylation / déshalogénation.

Outre les conditions expérimentales utilisées, la nature chimique du précurseur bisphénol a une influence sur la formation de composés  $\text{CF}_2\text{H}$  indésirables. Les rendements décrits pour les bis-TFVE **1** à **10** varient de 14 à 54 %.

## II.2. A partir d'un précurseur monofonctionnel

La synthèse de bis-TFVE par voie conventionnelle est limitée par l'existence et la synthèse de bisphénols. Afin d'élargir le type de structures accessibles, Smith et al. ont développé une

autre stratégie de synthèse qui repose sur l'utilisation d'un précurseur mono-TFVE : le 4-bromo(trifluorovinyleoxy)benzène. Celui-ci est obtenu à partir du 4-bromophénol (Figure 6)[13].

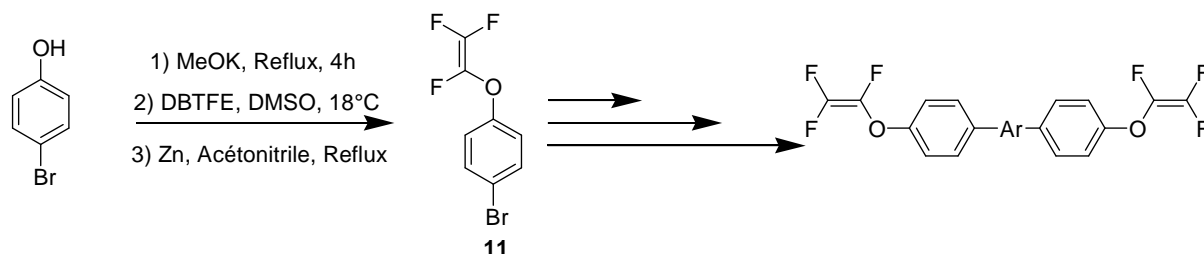


Figure 6. Synthèse du 4-trifluorovinyleoxybromobenzène à partir du 4-bromophénol.

Cette approche présente deux avantages principaux : tout d'abord la purification d'un intermédiaire monofonctionnel est plus simple que celle d'un monomère difonctionnel, ensuite cette méthode permet d'accéder à des structures qu'il n'est pas possible d'obtenir par la voie classique.

Une grande variété de monomères bis-TFVE ont été synthétisés à partir de ce précurseur bromé (Figure 7). Celui-ci peut réagir directement par réaction sur des diesters (ou diacides) boroniques par couplage de Suzuki (**A**)[14, 15], par N-arylation sur des amines aromatiques (**B**)[16, 17], par l'intermédiaire d'un organomagnésien (ou lithien) par substitution nucléophile (**C**)[18, 19].

Par ailleurs, des intermédiaires organomagnésiens (ou organolithiens) obtenus à partir du composé bromé permettent d'introduire d'autres groupes fonctionnels[20, 21] (notamment en acide boronique, ester boronique, chlorure d'acide, acide carboxylique, aldéhyde, sulfonylamide, diméthylsilane...) Ainsi l'ester (ou acide) boronique formé peut réagir sur des dérivés halogénés par couplage de Suzuki (**D**)[14, 15, 17, 22], le chlorure d'acide et l'acide carboxylique peuvent réagir sur des diamines et bisphénols pour former des diamides (**E**) et des diesters (**F**) [23-27] et l'aldéhyde sur des diamines pour former des liaisons de type imine (**G**)[24]. Le sulfonylamide permet la formation de bis-TFVE de type sulfonimide (**H**)[28], et un bis-TFVE disiloxane est obtenu à partir de fonctions diméthylsilanes (**I**)[20].

Enfin, la synthèse à partir du TFVE issu du 4-acétamidophénol permet la synthèse de bis-TFVE de type imide[11].



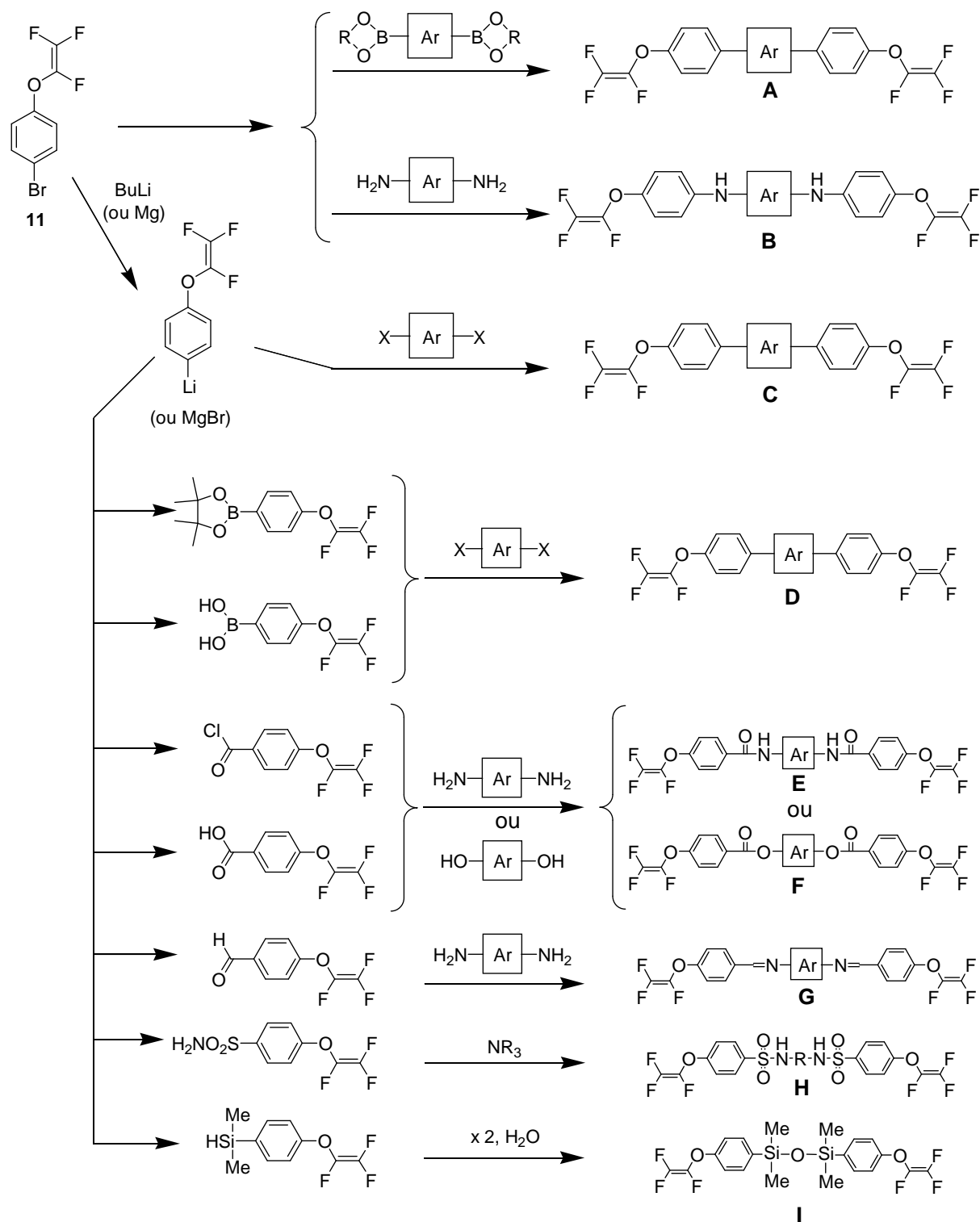


Figure 7. Schéma de synthèse de bis-TFVE de diverses structures à partir du précurseur 4-trifluorovinyl-oxo-bromobenzène.

Un même monomère peut être synthétisé selon les deux stratégies de synthèses décrites précédemment. Ainsi, Huang et al.[6] décrivent la synthèse du 4,4'-bis-(trifluorovinyl)oxydiphényl sulfone (**9**) à partir de la 4,4'-diphénolsulfone, par voie

conventionnelle, et à partir du 4-trifluorovinyloxy-bromobenzène (Figure 8). La première méthode, en deux étapes, conduit à de meilleurs rendements (33 %) que la seconde en 5 étapes (inférieur à 19 %).

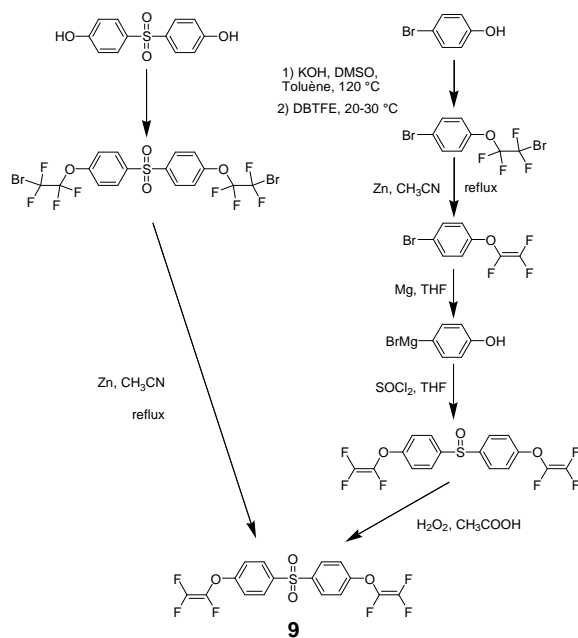


Figure 8. Synthèse du 4,4'-bis-(trifluorovinyl)oxydiphenyl sulfone par deux voies différentes.

### II.3. Monomères bis-TFVE synthétisés

Dans le cadre de ce travail, trois composés bistrifluorovinyl éthers **15(a-c)** ont été synthétisés. Ils ont été obtenus selon la méthode conventionnelle en deux étapes, à partir des bisphénols **13(a-c)** (Figure 9).

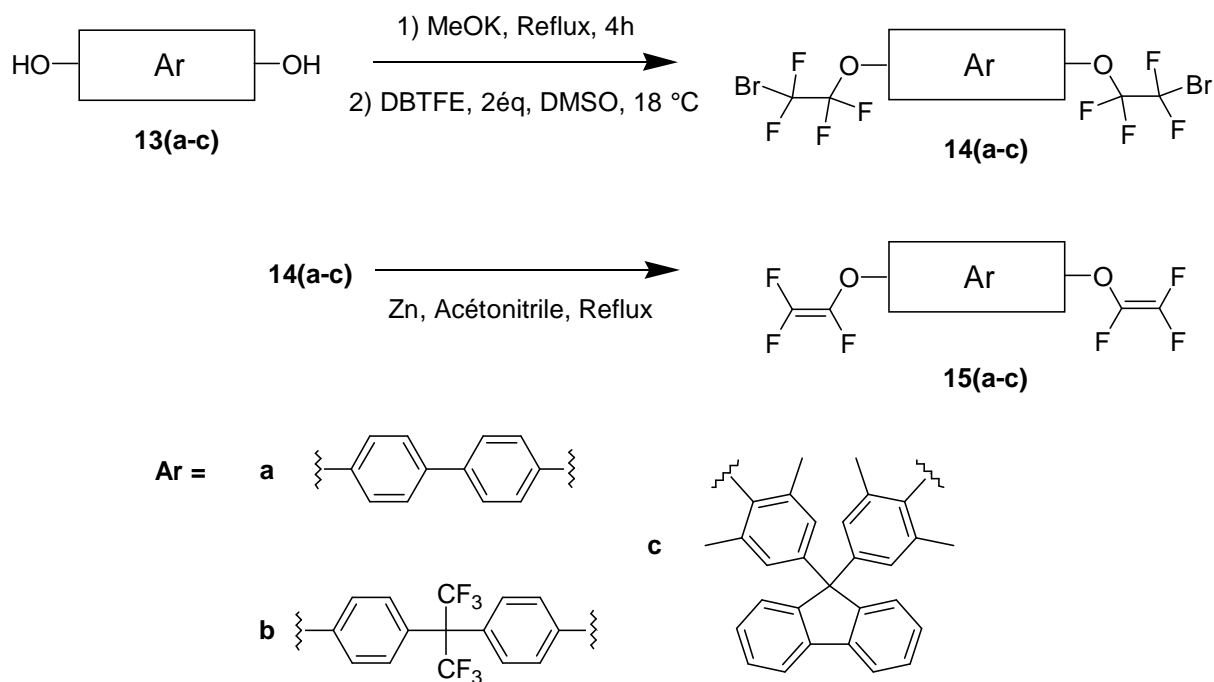


Figure 9. Synthèse conventionnelle d'un monomère bistrifluorovinyl éther.

Pour la réaction de fluoroalkylation, de nombreuses conditions opératoires ont été testées afin de minimiser la quantité de  $\text{CF}_2\text{H}$ . La réaction a été testée en faisant varier la nature de la base (KOH,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , NaH, MeOK), la température de réaction, la réaction étant effectuée en milieu ouvert ou dans un réacteur sous pression ou encore en présence d'une éponge à protons (le 1,8-bis(diméthylamino)naphtalène). Les résultats les plus probants ont été obtenus selon le protocole suivant :

- Formation préliminaire du phénate par chauffage à reflux du bisphénol dans une solution de méthanolate de potassium à  $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Après évaporation du solvant, celui-ci est ensuite séché de manière intensive sous vide et à  $160^\circ\text{C}$ .
- Fluoroalkylation réalisée en solution dans le DMSO dans un réacteur hermétique, le DBTFE étant ajouté en plusieurs fois en maintenant une température entre  $15$  et  $18^\circ\text{C}$ .

- Chauffage du milieu réactionnel à 50 °C pendant 12 heures.

Les produits bruts obtenus sont purifiés par chromatographie sur colonne (éther de pétrole ou cyclohexane).

L'étape de déshalogénation est effectuée dans l'acétonitrile anhydre à reflux en présence de zinc activé. Après traitement, une purification par chromatographie sur colonne (éther de pétrole ou cyclohexane) permet d'obtenir les composés **15(a-c)** purs.

La RMN du fluor est une méthode de choix permettant de suivre l'évolution de ces deux réactions. A titre d'exemple, les spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  des différentes molécules intervenant dans la synthèse du 4,4'-bis(trifluorovinyloxy)biphényle (**15a**) sont présentés Figure 10.

Lors de la réaction de fluoroalkylation, le singulet caractéristique des fluors du DBTFE à -65 ppm (Figure 10a) disparaît au profit de deux signaux majoritaires à - 85,29 ppm et - 70,15 ppm qui correspondent respectivement aux  $F_A$  et  $F_B$  du  $-O-CF_{A2}-CF_{B2}-Br$  (Figure 10b). La formation d'une fonction éther modifie l'environnement électronique des atomes de fluor et déblinde moins que le brome initialement présent. Le déplacement chimique des atomes  $F_A$ , voisins de la fonction éther introduite, est plus modifié que celui des atomes  $F_B$ . L'agrandissement des pics montrent qu'il s'agit de triplets dont la constante de couplage est très faible (Figure 10c). Par ailleurs, la présence de deux autres signaux à - 87,42 ppm et - 137,72 ppm confirment la formation de sous produit hydrogéné (Figure 10b). Ces pics caractérisent respectivement les fluors  $F_C$  et  $F_D$  des motifs  $-O-CF_{C2}-CF_{D2}-H$ . La formation du produit hydrogéné modifie considérablement le déplacement chimique des fluors  $F_B$  ( $\delta(F_D) = -137,72$  ppm). En revanche, l'effet est beaucoup moins sensible sur le déplacement chimique des fluors  $F_A$  ( $\delta(F_C) = -87,42$  ppm).

En ce qui concerne la réaction de déshalogénation, les signaux correspondant au précurseur fluoroalkylé (à -70,15 ppm et - 85,29 ppm) disparaissent progressivement au profit de trois signaux caractéristiques des TFVE. Les fluors  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$  apparaissent alors sous forme de doublets de doublets à respectivement -118,48 ppm, -126,36 ppm et -134,20 ppm (Figure 10d).

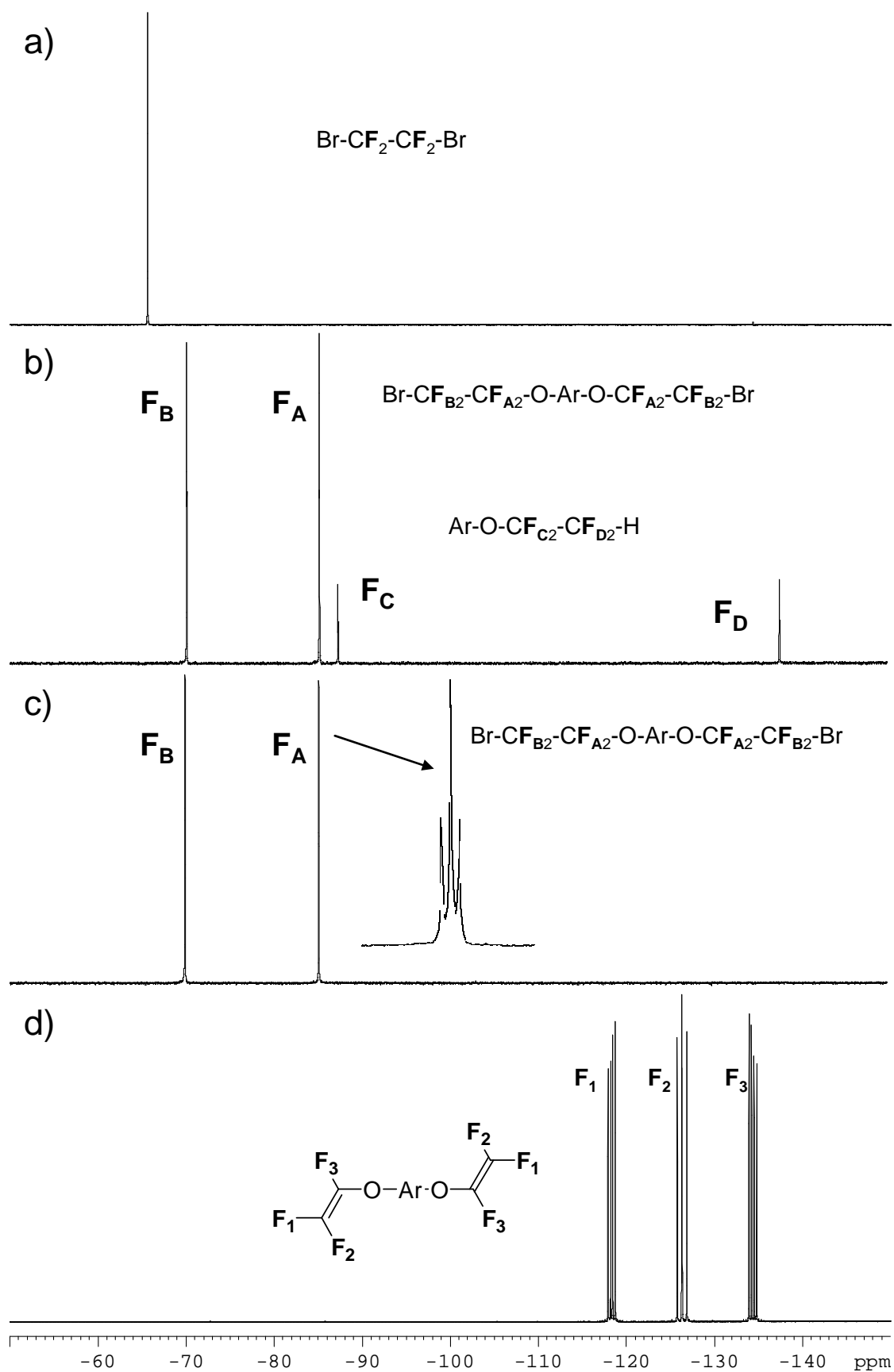
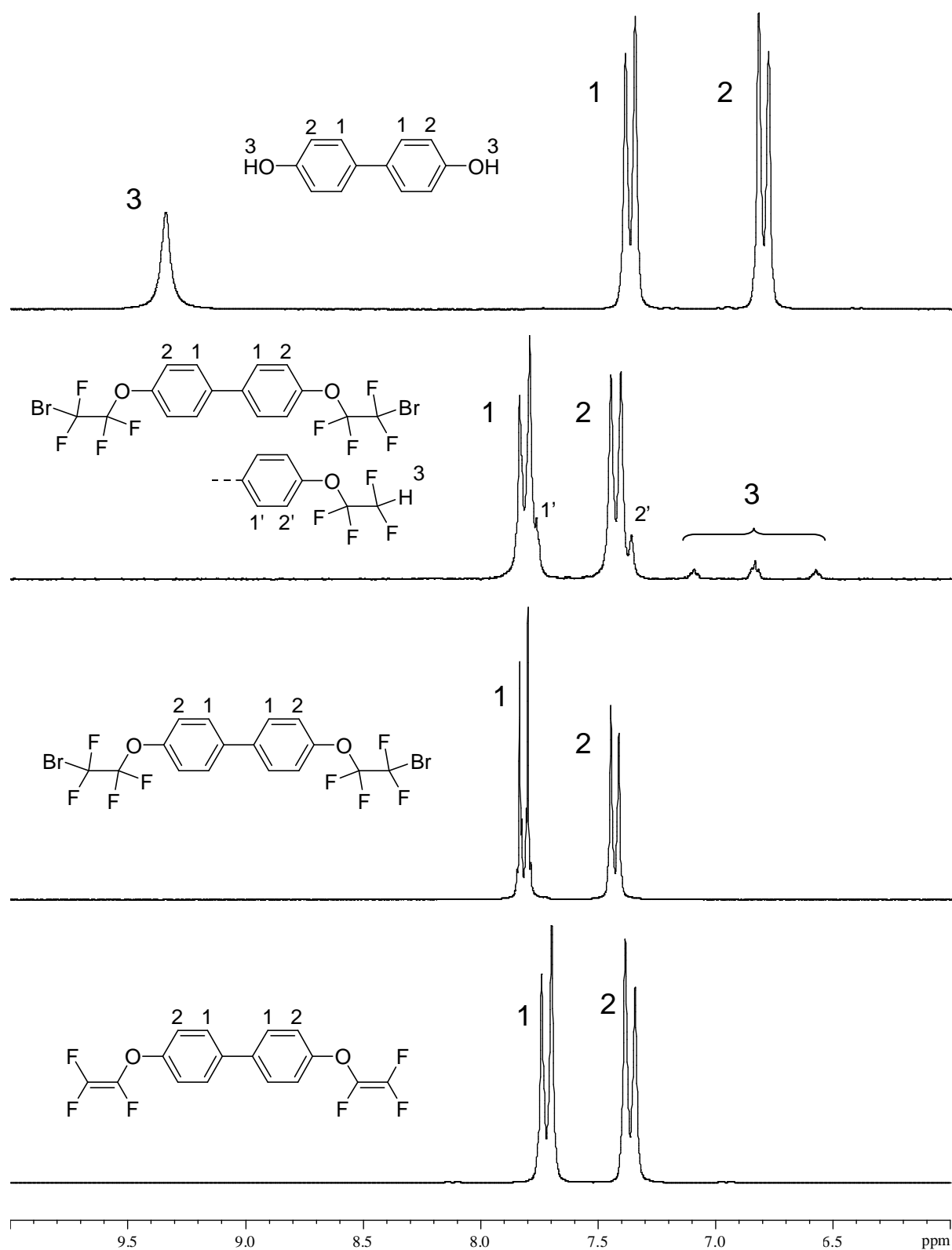


Figure 10. RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ) : a) du DBTFE, b) du produit fluoroalkylé brut à partir du 4,4'-bisphénol, c) 4,4'-bis((2-bromo-1,1,2-tétrafluoro)éthoxy)-biphényle pur, d) TFVE 15a pur.

La Figure 11 reporte les spectres de RMN du proton des composés intervenant dans la synthèse du monomère **15a**. Lors de la fluoroalkylation, la disparition des protons phénoliques (à 9,34 ppm) s'accompagne d'un léger déplacement vers les hauts champs des signaux des protons aromatiques, dû à l'introduction des fonctions  $-O-CF_2-CF_2-Br$ . La formation de fonctions  $-CF_2H$  peut être mise en évidence par la présence à 6,83 ppm d'un triplet de triplets caractérisé par une constante de couplage élevée ( $^2J_{H-F} = 52$  Hz) et par la présence d'épaulements sur les signaux attribués à 1 et 2 (Figure 11). La réaction de déshalogénéation entraîne peu de variations de l'environnement électronique des protons aromatiques, ce qui se traduit par de très faibles modifications des déplacements chimiques de ces protons.

Les TFVE **15a** et **15b**, respectivement obtenus à partir du 4,4'-bisphénol et du bisphénol-6F (2,2-bis(4-hydroxyphényl)hexafluoropropane) (Figure 9), sont obtenus avec des rendements de 28 et 59 %. En revanche, bien que la fluoroalkylation du bisphénol de type cardo se produise avec un bon rendement (56 %), l'obtention du TFVE correspondant **15c** s'effectue plus difficilement, probablement à cause de la faible solubilité du composé fluoroalkylé dans l'acétonitrile.

Ces trois monomères sont obtenus avec un degré de pureté compatible avec une utilisation en polycondensation. Les spectres de RMN  $^{19}F$  correspondant sont présentés Figure 12.

Figure 11. Suivi de la réaction par RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ), exemple du 4,4'-bisphénol.

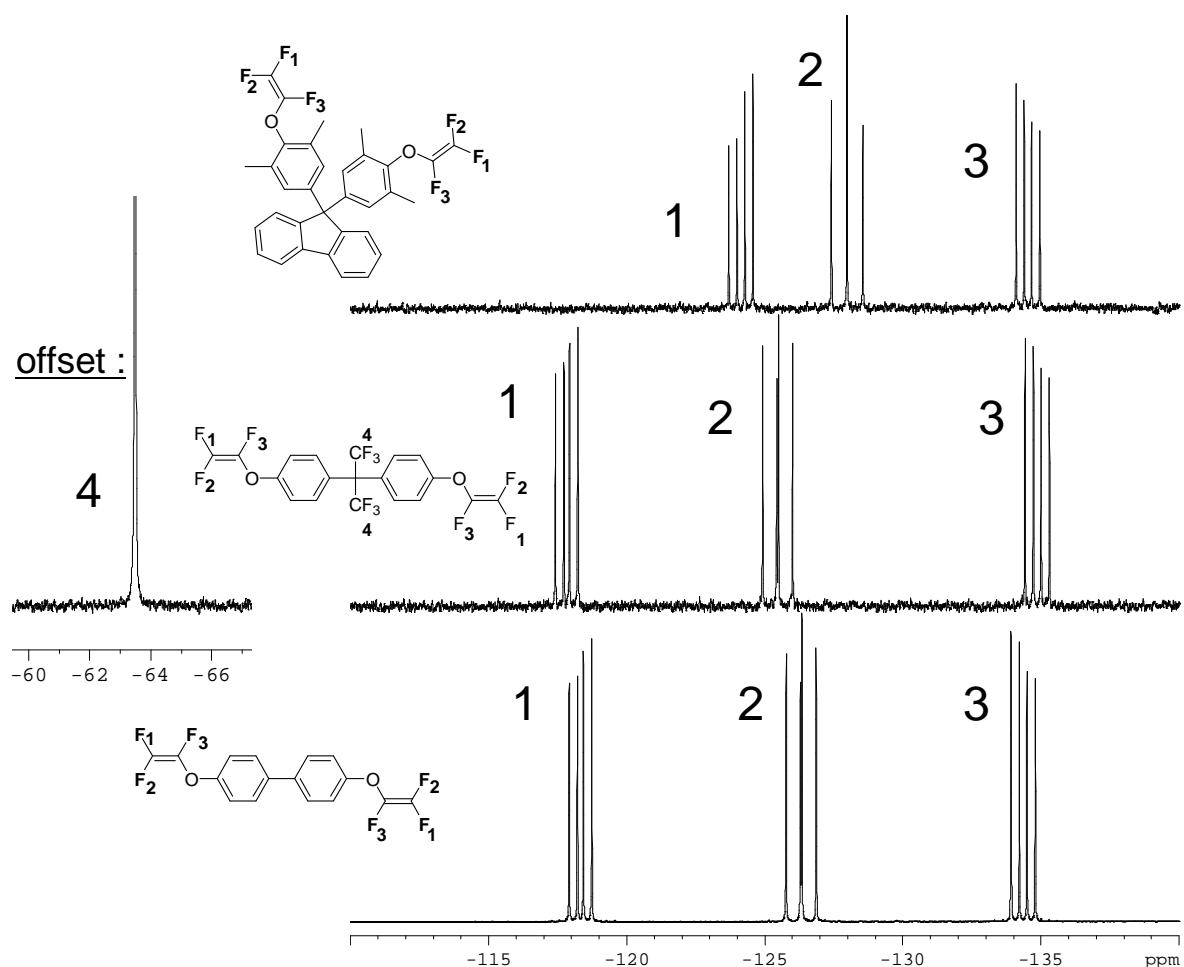


Figure 12. Spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ) des TFVE 15a, 15b et 15c.

### III. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES TRIS-TFVE

La synthèse de monomères trifonctionnels est essentielle à la formation de réseaux. A ce jour, une dizaine de monomères trifonctionnels sont décrits dans la littérature (Figure 13).



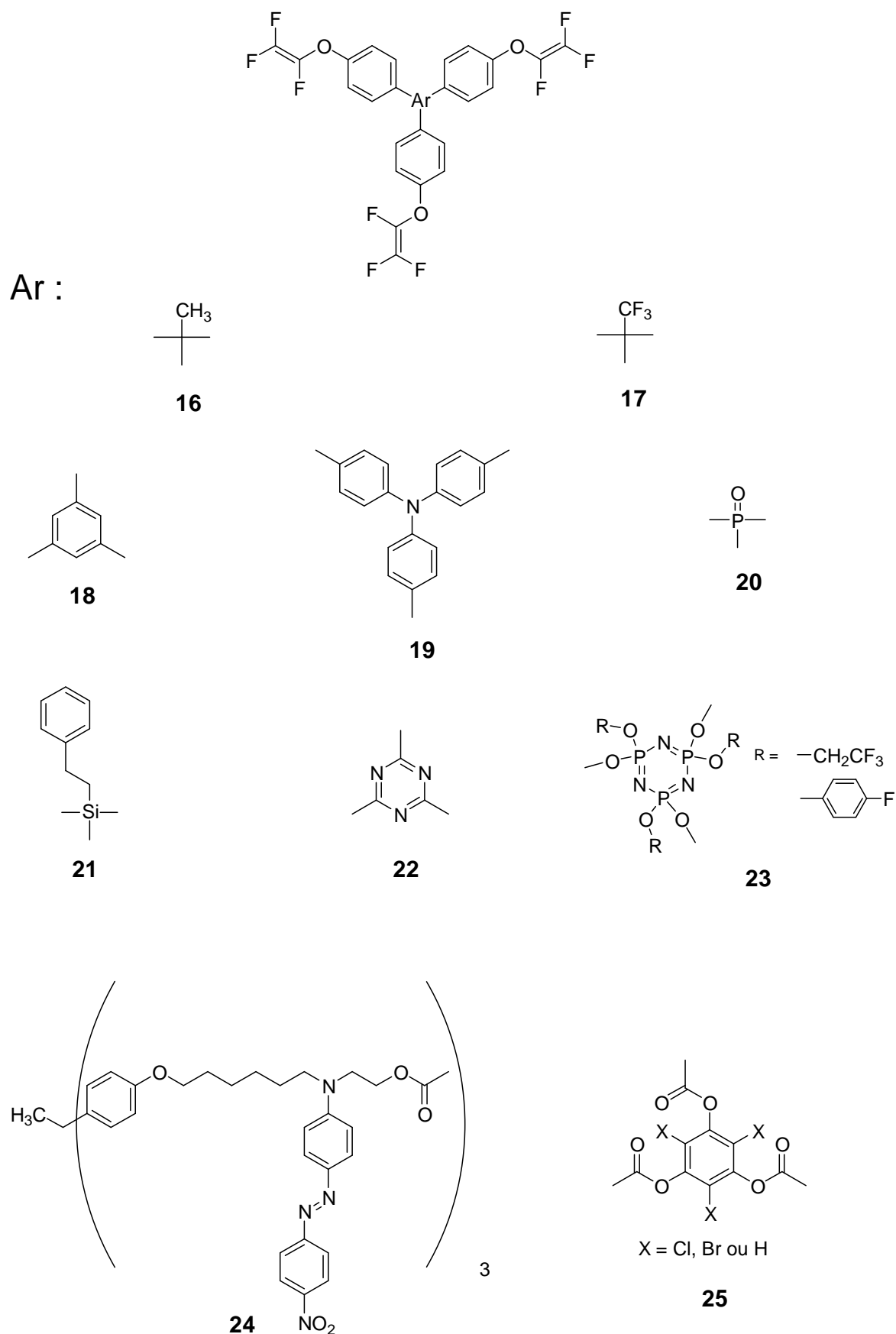


Figure 13. Les différents monomères tris-TFVE décrits dans la littérature.

La synthèse conventionnelle de ces monomères est limitée par la disponibilité des triphénols précurseurs. Ainsi, seuls deux monomères sont synthétisés par cette méthode. Le monomère **16** à partir du 1,1,1-tris (4-hydroxyphényl) éthane[20, 29] et le monomère **17** à partir du 1,1,1-tris(4-hydroxyphényl)-2,2,2-trifluoroéthane[30].

Tous les autres monomères sont synthétisés à partir du précurseur 4-trifluorovinyl oxy-bromobenzène (**11**) et font appel à des réactions multi-étapes faisant intervenir des composés organométalliques. Ainsi, la synthèse des monomères **18** et **19** se fait par la réaction de Suzuki entre l'ester boronique, obtenu par formation préalable de l'intermédiaire organolithien, et un composé aromatique tribromé[31]. Les monomères **20**[32], **21**[33], **22**[34] et **23**[35] sont synthétisés par substitution nucléophile sur des molécules trihalogénées. Enfin deux monomères (**24** et **25**) sont synthétisés par la transformation du précurseur bromé en acide carboxylique puis estérification sur des triphénols[26, 27].

L'utilisation d'un précurseur mono-TFVE permet d'accéder à des structures trifonctionnelles variées. Cependant, l'usage d'un réactif organolithien nécessite des conditions de réaction particulières et conduit à des rendements faibles (de 7 à 46 % pour la seule étape de trifonctionnalisation). A l'inverse, la voie conventionnelle se fait avec des rendements respectifs de 31 et 72 % pour les monomères **16** et **17**.

### III.1. Par trifonctionnalisation d'un précurseur mono-TFVE

Dans le cadre de ce travail, nous avons envisagé la synthèse d'un monomère tris-TFVE par trimérisation d'un précurseur monofonctionnel (Figure 14).

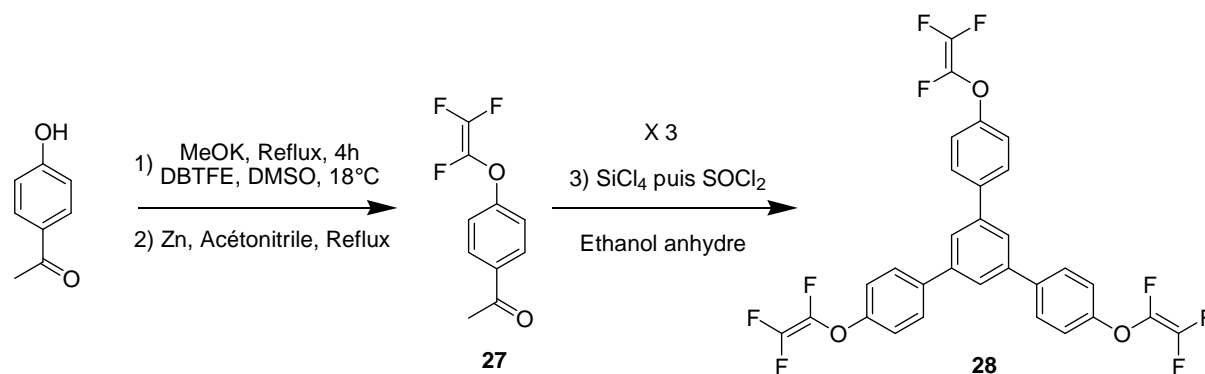


Figure 14. Schéma de synthèse de la formation d'un monomère trifonctionnel.

Cette démarche a été privilégiée dans la mesure où ce schéma de synthèse ne comporte que 3 étapes et où la purification de l'intermédiaire mono-TFVE est généralement plus simple que celle d'un composé multifonctionnel.

La réaction de cyclisation, faisant intervenir trois fonctions acétophénone en présence de  $\text{SiCl}_4$  et de  $\text{SOCl}_2$ [36], a d'abord été validée sur une réaction modèle réalisée à partir du produit intermédiaire fluoroalkylé (**26**)(Figure 15).

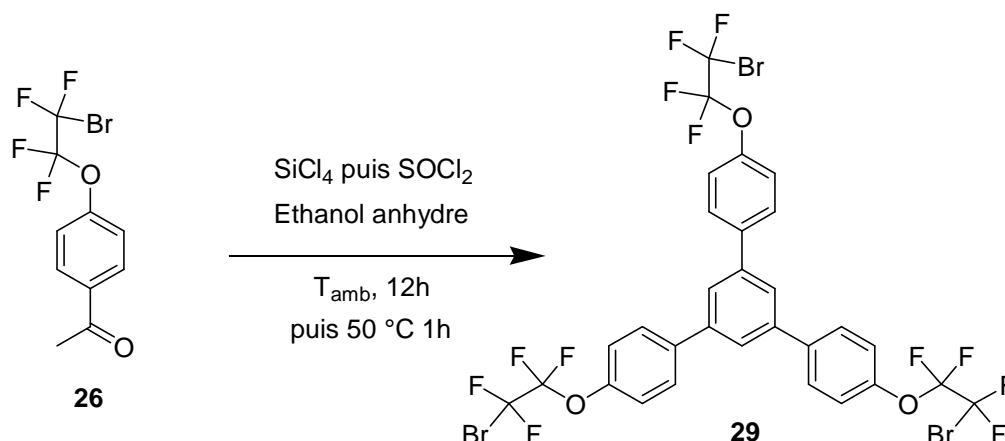


Figure 15. Réaction modèle de cyclisation.

La cyclisation du produit et la formation d'un composé trifonctionnel a été mise en évidence par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 16) avec l'apparition d'un singulet à 8 ppm.

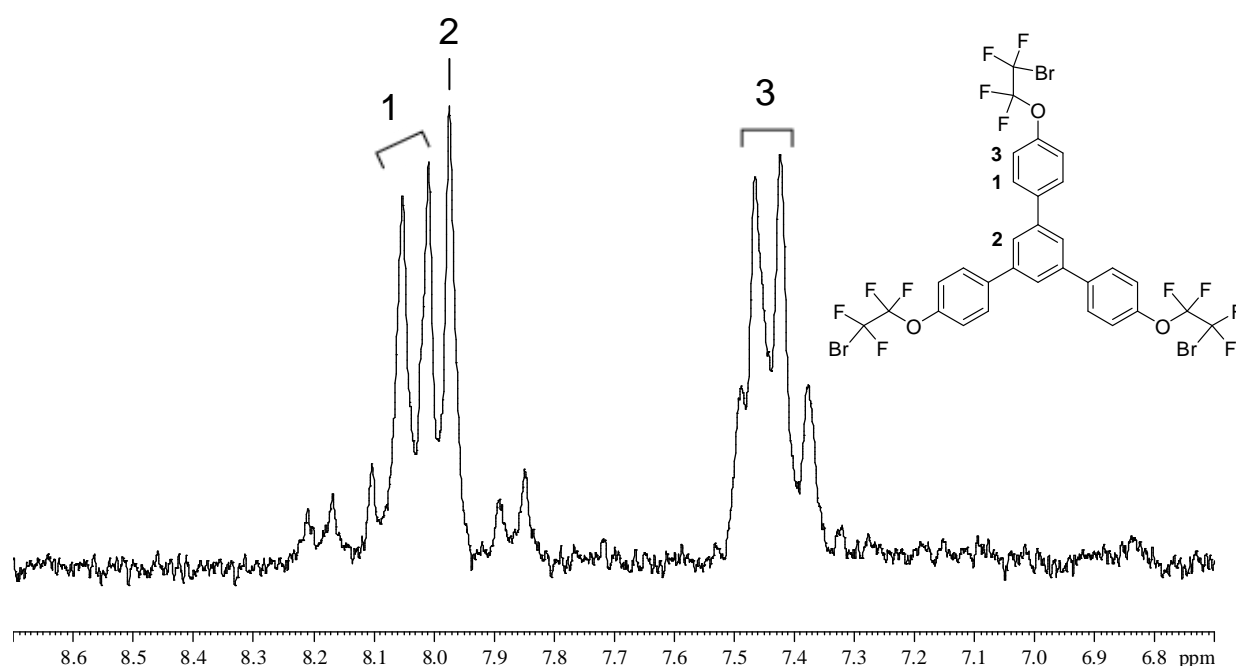
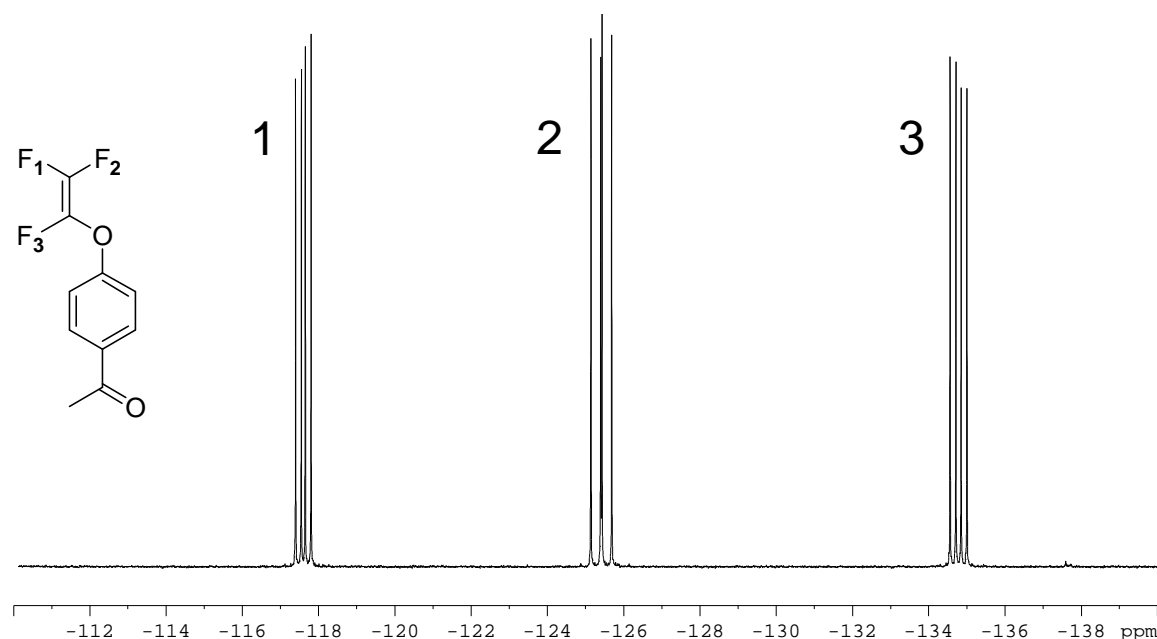


Figure 16. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) du modèle (29).

La stratégie de cyclisation ayant été validée, le précurseur mono-TFVE **27** a alors été synthétisé à partir de la 4-hydroxyacétophénone et purifié par chromatographie sur colonne (éther de pétrole). Le spectre de RMN  $^{19}\text{F}$  du composé obtenu montre l'absence de fonctions  $-\text{CF}_2\text{H}$  (Figure 17).



**Figure 17.** Spectre de RMN  $^{19}\text{F}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ) du TFVE de l'hydroxyacétophénone (**27**).

La cyclisation de ce composé a été réalisée en présence de  $\text{SiCl}_4$  et  $\text{SOCl}_2$ . Après purification par chromatographie sur colonne, le monomère trifonctionnel désiré a pu être isolé.

La structure du produit est confirmée par RMN du proton, avec notamment l'apparition du singulet à 7,88 ppm qui correspond aux trois protons du cycle aromatique formé par la cyclisation (Figure 18) et par RMN du fluor (Figure 19).

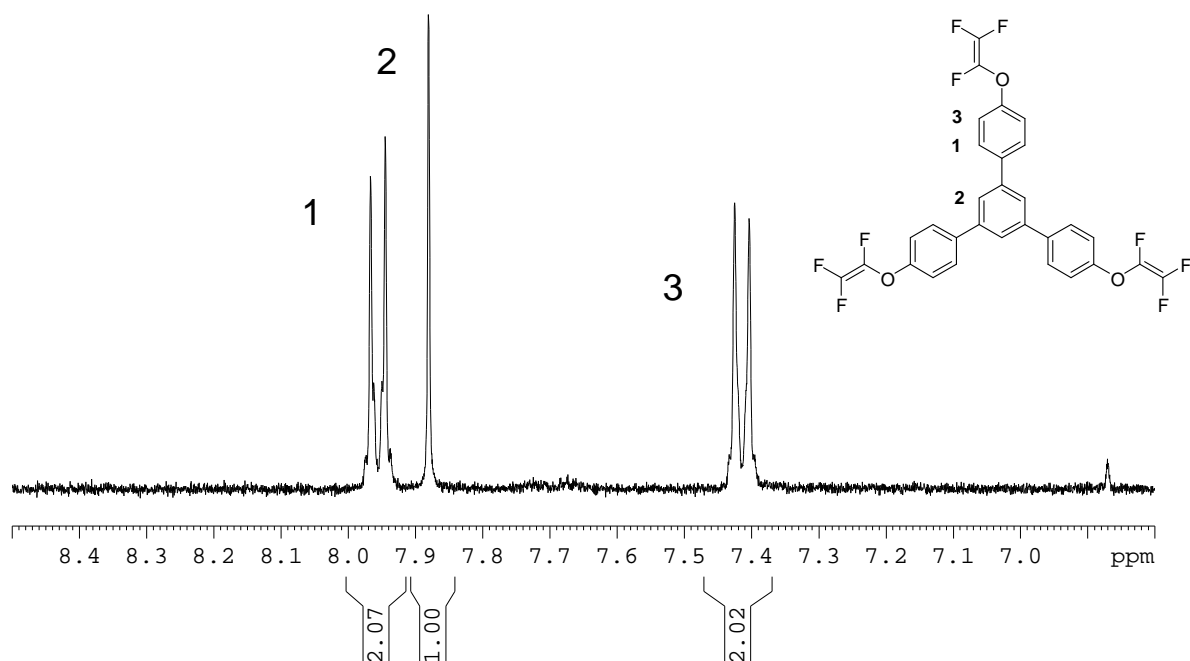


Figure 18. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) du monomère TFVE trifonctionnel (28).

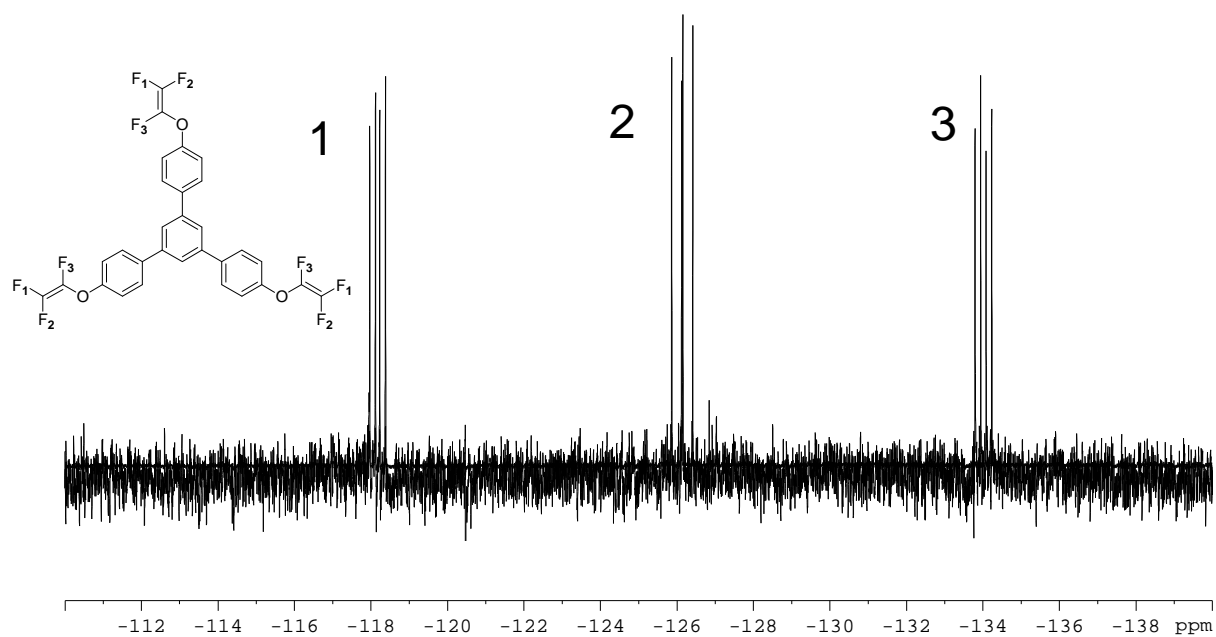


Figure 19. Spectre de RMN  $^{19}\text{F}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) du monomère TFVE trifonctionnel (28).

Bien qu'originale, cette démarche n'a finalement pas été retenue pour la synthèse de monomères tris-TFVE pour l'élaboration de réseaux PFCB à cause des rendements de réaction très faibles (de l'ordre de quelques % depuis l'hydroxyacétophénone). Ce résultat s'explique

notamment par le faible rendement de la réaction de fluoroalkylation sur l'hydroxyacétophénone (le groupement électroattracteur cétone est connu pour désactiver la réaction[2]), la grande volatilité du précurseur fluoroalkylé et du TFVE correspondant (qui rend leur purification difficile) et par les nombreux sous produits obtenus lors de la réaction de cyclisation.

### III.2. Par voie conventionnelle

Le triphénol utilisé pour cette synthèse est le 1,1,1-tris(4-hydroxyphényl)éthane. Le monomère est synthétisé en deux étapes selon les mêmes protocoles utilisés pour le monomère difonctionnel (Figure 20).

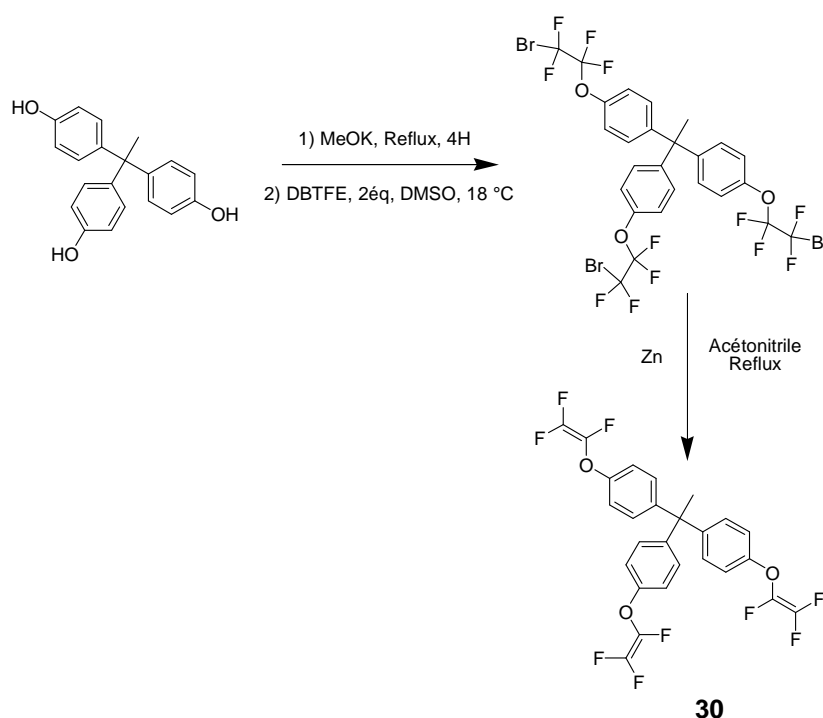


Figure 20. Schéma de synthèse d'un monomère tris-TFVE par voie conventionnelle.

Le monomère tris-TFVE **30** attendu est obtenu, après purification par chromatographie sur colonne (éther de pétrole), avec un rendement global de 40 %. Sa structure est caractérisée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 21),  $^{19}\text{F}$  (Figure 22) et  $^{13}\text{C}$  (Figure 23).

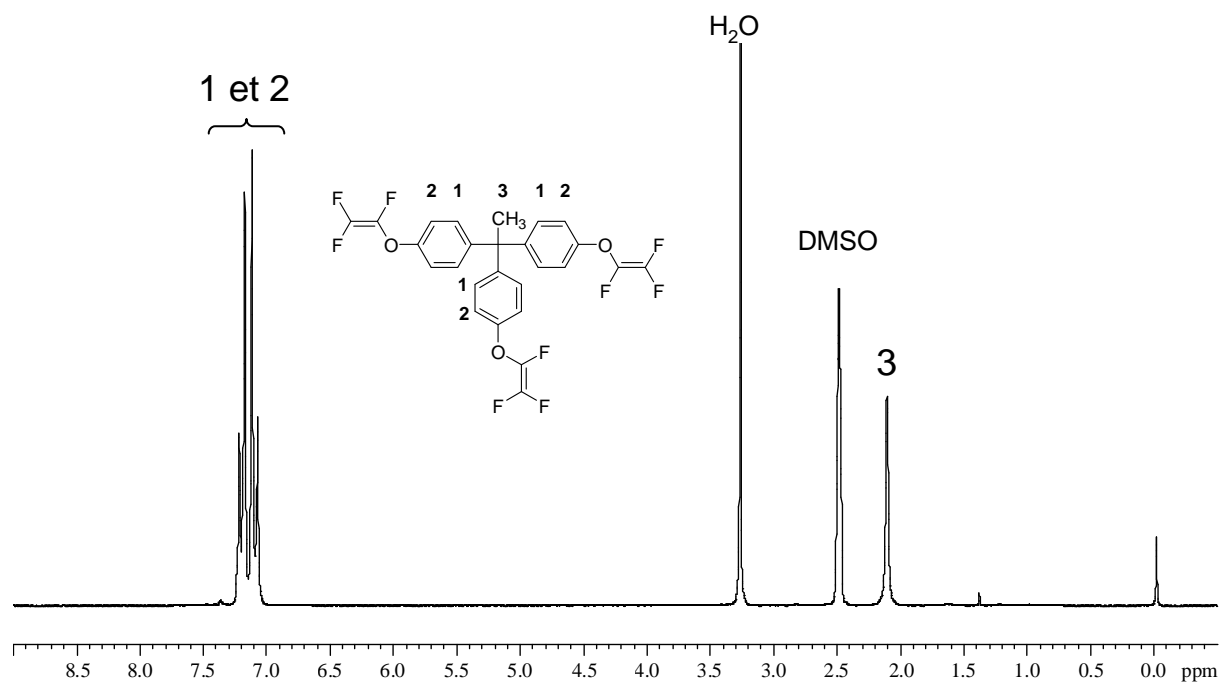


Figure 21. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) du monomère trifonctionnel 30 obtenu par voie conventionnelle.

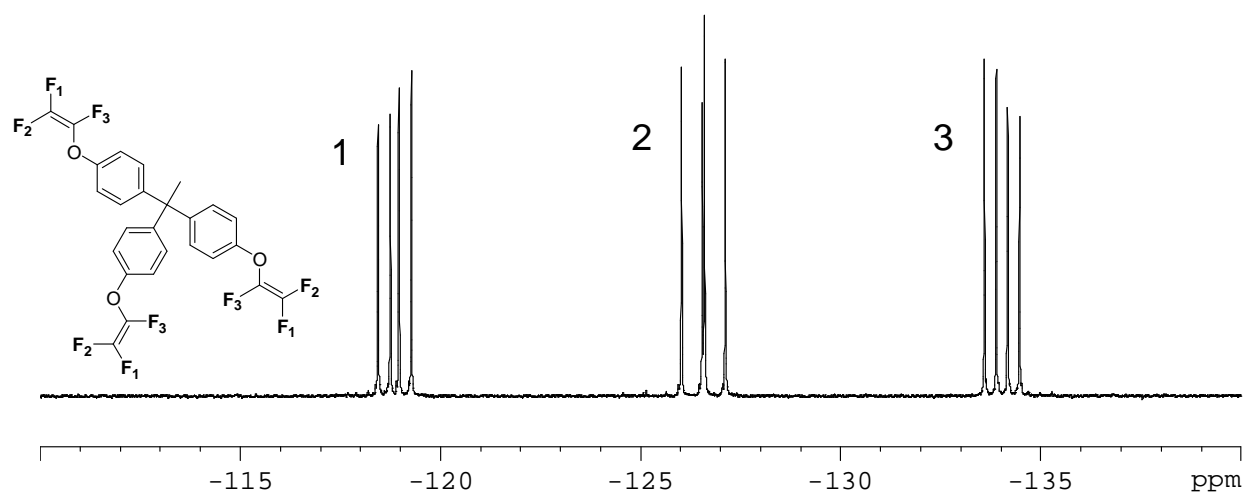


Figure 22. Spectre de RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) du monomère trifonctionnel 30 obtenu par voie conventionnelle.

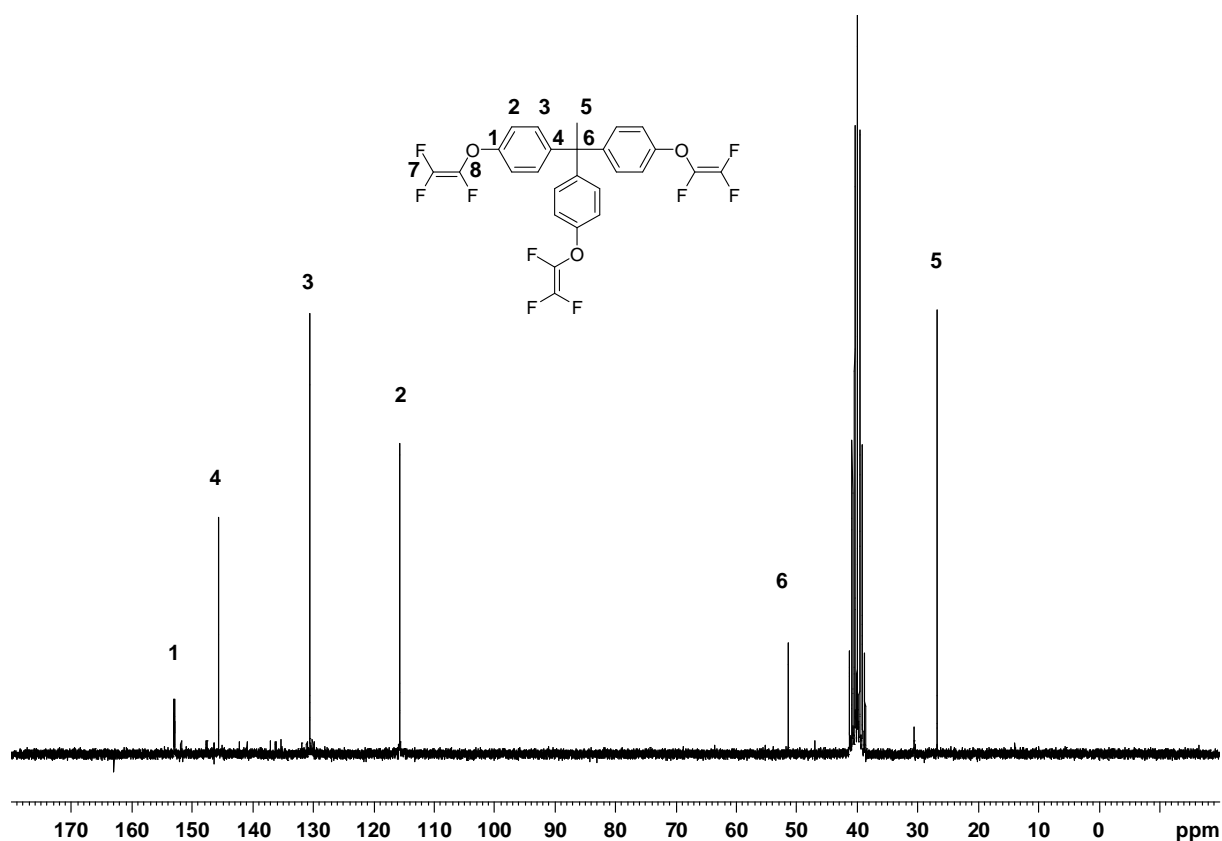


Figure 23. Spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) du monomère trifonctionnel 30 obtenu par voie conventionnelle.

Les carbones 7 et 8 (Figure 23) sont deux carbones quaternaires et sont de plus couplés avec les trois atomes de fluor, ce qui donne pour chacun d'eux un doublet de doublets de doublets, soit 8 raies. C'est la raison pour laquelle ils sortent à peine du bruit de fond sur ce spectre carbone.

#### IV. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES BIS-TFVE SULFONES

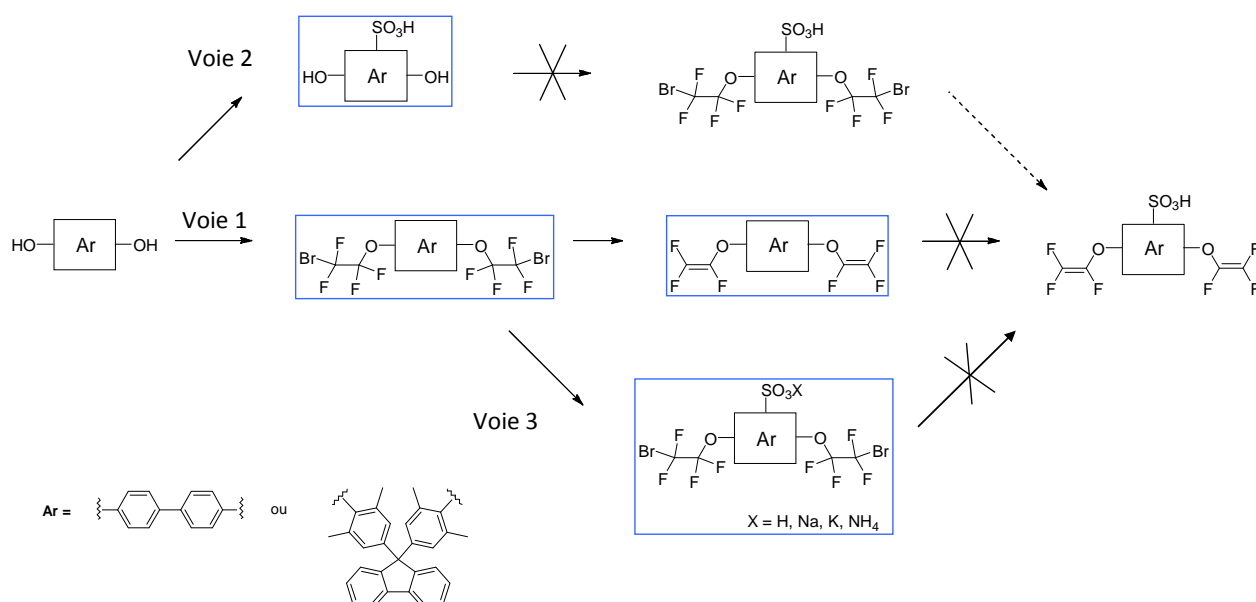
Nous avons choisi de synthétiser des poly(perfluorocyclobutane) sulfonés en y incorporant des monomères portant des fonctions sulfoniques lors de la polymérisation.

Toutefois, la synthèse d'un monomère multifonctionnel sulfoné (présence conjointe de fonctions TFVE et de fonctions sulfoniques) constitue un véritable challenge. De fait, différentes stratégies de synthèse ont été envisagées.



## IV.1. Par sulfonation directe d'un précurseur bis-TFVE

### IV.1.1. Avec des agents de sulfonation "classiques"



**Figure 24.** Stratégies de synthèse d'un monomère bis-TFVE sulfoné par sulfonation « classique ».

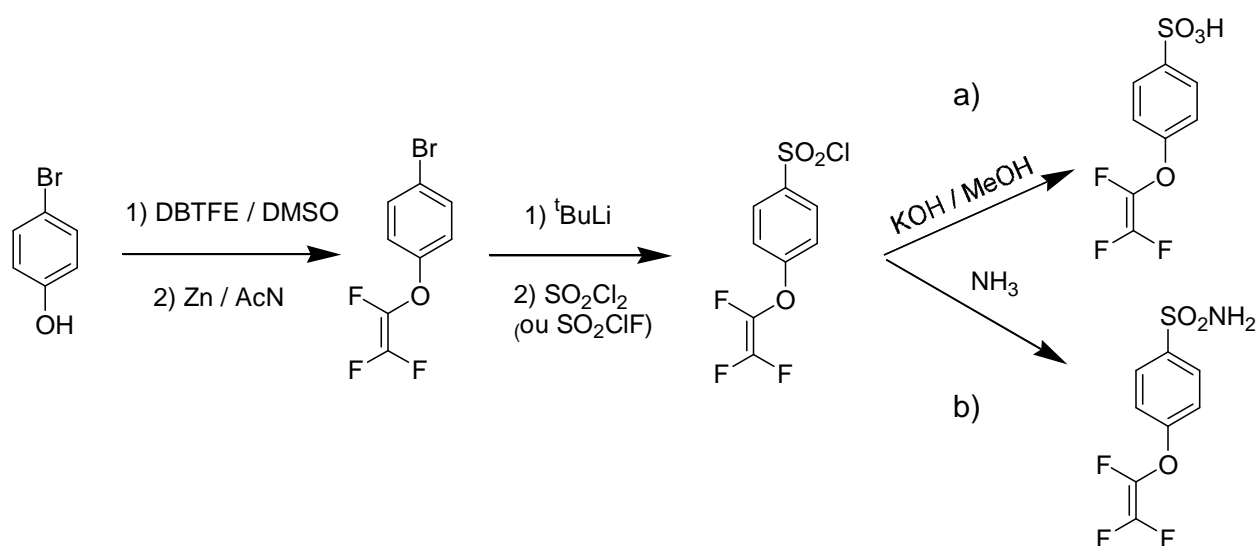
La sulfonation directe de monomères bis-TFVE (Figure 24 - voie 1) s'est révélée infructueuse. Quelles que soient les conditions expérimentales utilisées (nature de l'agent sulfonant (oléum, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ClSO<sub>3</sub>H, ClSO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>), concentration, température, temps de réaction, présence d'un solvant chloré, nature du substrat bis-TFVE), il n'a pas été possible d'isoler les monomères bis-TFVE sulfonés voulus, les fonctions TFVE n'étant pas stables dans ces conditions.

Une voie alternative consiste à préalablement sulfoner un bisphénol et à procéder ensuite aux étapes de fluoroalkylation / deshalogénéation (Figure 24 - voie 2). Dans ces conditions, la réaction de fluoroalkylation ne se produit pas, très probablement à cause de la très faible solubilité du tétrasel (bisphénate et disulfonate) dans le milieu réactionnel.

La sulfonation des composés de type CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-Br (Figure 24 - voie 3) s'effectue en présence d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à température ambiante. Cependant, la présence de fonctions sulfoniques (sous forme acide, sel de sodium, potassium, ammonium) empêche la formation du TFVE (probablement à cause de la faible solubilité de ce composé dans l'acétonitrile, solvant utilisé pour la réaction d'élimination).

### IV.1.2. A partir d'un intermédiaire organométallique

Comme mentionné précédemment[11, 14, 15, 17-27, 31-35], la fonction TFVE est stable lors de la synthèse de composés organométalliques (organomagnésiens et organolithiens). Ainsi, à partir du 4-trifluorovinyléthoxy-bromophénol, Souzy et al.[37] décrivent la synthèse d'un composé comportant une fonction TFVE et une fonction sulfonique en deux étapes, par réaction de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  sur un intermédiaire organolithien puis hydrolyse du chlorure de sulfonyle formé en milieu basique (Figure 25a). Une approche similaire est utilisée par DesMarteau et Smith pour synthétiser le TFVE portant une fonction sulfonimide obtenu par réaction de l'ammoniac sur l'intermédiaire  $\text{SO}_2\text{Cl}$ [28] (Figure 25b).



**Figure 25.** Schéma réactionnel de la formation d'un TFVE monofonctionnel contenant une fonction sulfonique (a) ou sulfonimide (b) par un intermédiaire de type chlorure de sulfonyle.

Par ailleurs, Kerres et al.[38-40] décrivent l'incorporation de fonctions sulfoniques sur des polysulfones par action de  $\text{SO}_2$  gazeux sur des sites organolithiens générés le long de la chaîne macromoléculaire. Cette technique est également utilisée par Jannasch et al. qui greffent quant à eux les fonctions sulfoniques grâce à un anhydride mixte[41-43],  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  [43] ou un chlorure d'acide[44] (Figure 26).

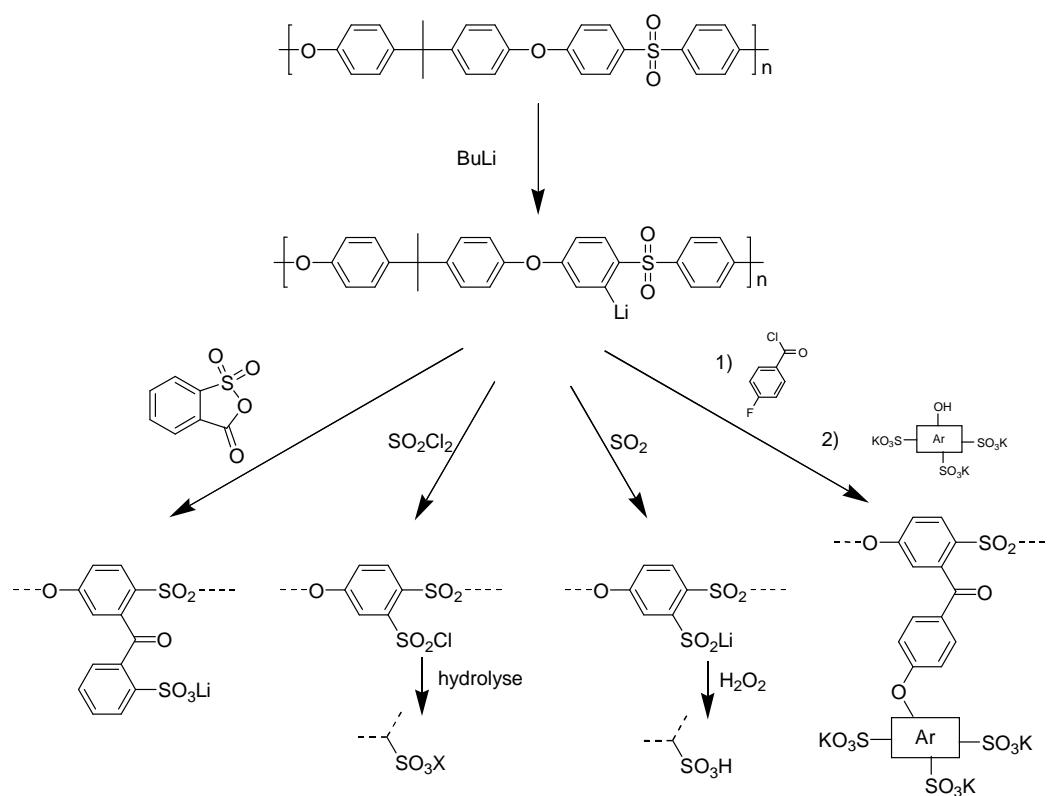


Figure 26. Schéma réactionnel d'une postsulfonation sur un polysulfone.

Dans cet esprit, une nouvelle stratégie de synthèse de monomères bis-TFVE sulfonés a été élaborée. Deux approches (Figure 27) ont été considérées, dans la mesure où les intermédiaires organolithiens réactifs peuvent être obtenus soit à partir de réactifs bromés[28, 45], soit de structures déficientes en électrons[41, 43].

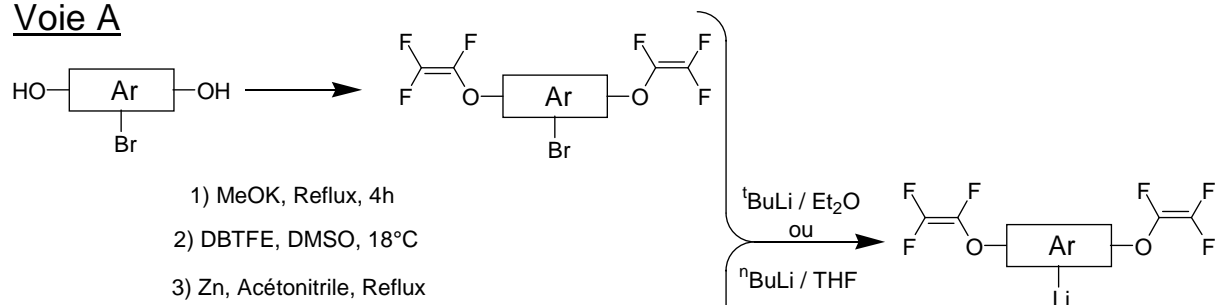
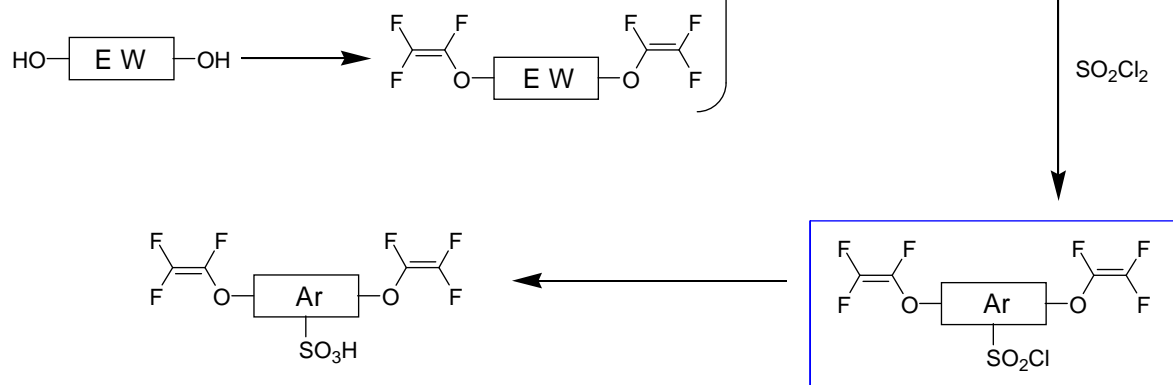
Voie AVoie B

Figure 27. Utilisation d'un organolithien pour la synthèse d'un monomère bis-TFVE sulfonné (EW : structure portant un groupe électroattracteur).

## IV.1.2.a. A partir d'un précurseur bromé

Nous avons tout d'abord envisagé de synthétiser un précurseur bistrifluorovinyléther bromé (Figure 27 - voie A). Pour ce faire, quatre bisphénols bromés ont été synthétisés (Figure 28).

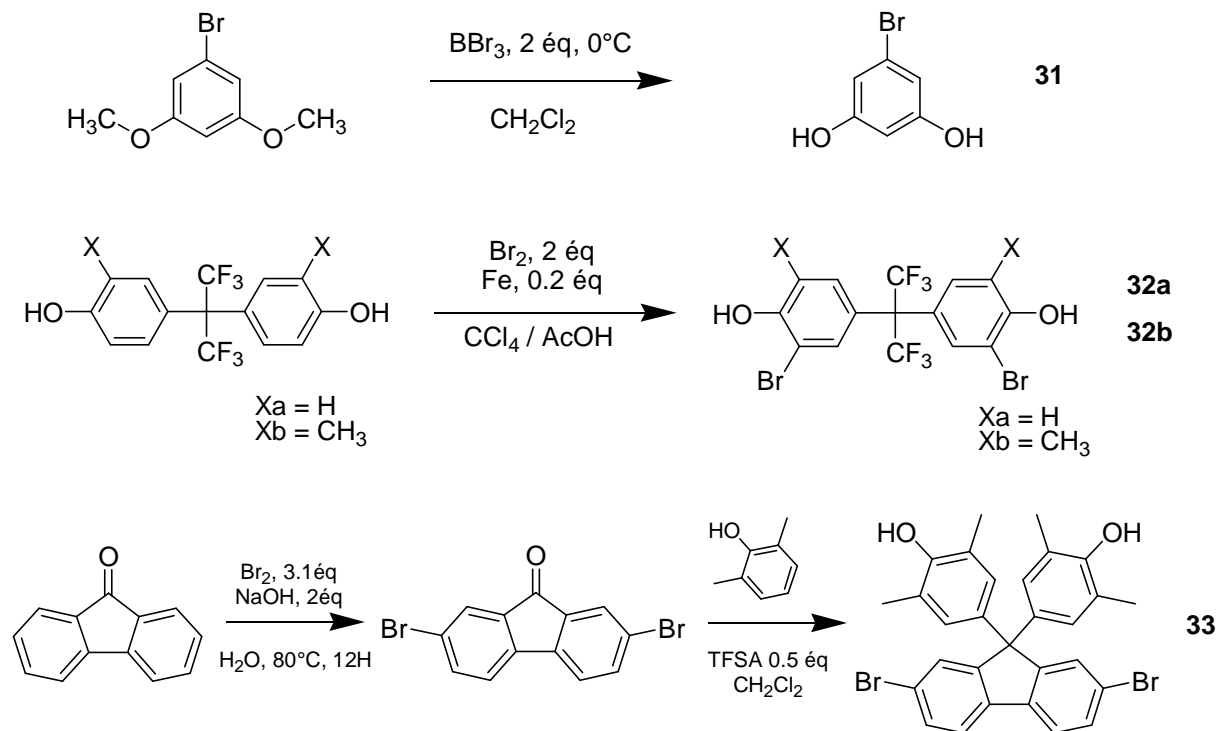


Figure 28. Schéma de synthèse des différents bisphénols bromés envisagés.

Le bisphénol **31** est obtenu à partir 3,5 diméthoxybromobenzène par action du tribromure de bore[46]. La bromation du bisphénol-6F en présence de dibrome et de fer métallique[47] conduit à un mélange de composés di, tri et tétra bromés difficilement purifiable. En revanche, selon le même protocole, le 2,2'-diméthylbisphénol-6F a pu être dibromé (**32b**). Le réactif **33** a été synthétisé à partir d'une bromation préalable de la fluorénone par Br<sub>2</sub> en présence de soude dans l'eau[48].

La réaction de fluoroalkylation sur le bisphénol **32b** a été effectuée avec un bon rendement (53 %). En revanche les intermédiaires fluoroalkylés **31** et **33** ont été obtenus en très faible quantité (18 et 11 %).

Bien que la présence de brome ne soit pas incompatible avec la formation de fonctions TFVE[18], la réaction de déshalogénation sur ces composés s'est avérée difficile. Le précurseur **33** n'a pas permis l'obtention du TFVE correspondant, le **31-TFVE** n'a pas pu être purifié et seul le TFVE obtenu à partir du précurseur **32b** a pu être isolé avec un degré de

pureté satisfaisant. Toutefois, le rendement obtenu n'a pas été jugé suffisant pour la poursuite de ce travail. Les très faibles rendements observés lors des réactions de fluoroalkylation et déshalogénéation sont certainement liés à la solubilité extrêmement faible des réactifs bromés dans le milieu réactionnel (DMSO puis acétonitrile).

#### IV.1.2.b. A partir d'un dérivé déficient en électrons

Une seconde approche (Figure 27 - voie B) a alors été considérée. La 4,4'-bis(trifluorovinyloxy)-biphénylsulfone (**9**, bisS-TFVE) a tout d'abord été synthétisée par voie conventionnelle à partir de la 4,4'-dihydroxy-biphénylsulfone (bisphénol S) (Figure 29).

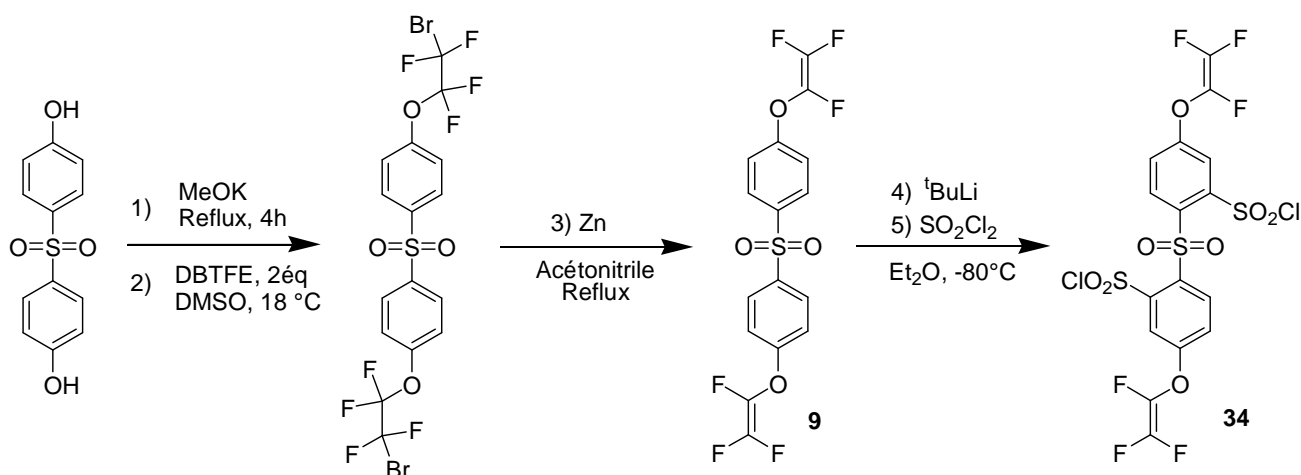


Figure 29. Schéma de synthèse d'un monomère bis-TFVE sulfoné à partir du bisphénol S.

Malgré la présence d'un groupement électroattracteur (fonction sulfone) connu pour défavoriser la réaction de fluoroalkylation[2] le rendement global de la synthèse du bisS-TFVE **9** est de 29 %, rendement similaire à celui des travaux de Huang et al.[6] (33 %).

La structure du produit obtenu est confirmée par RMN, avec la présence exclusive, en RMN <sup>19</sup>F (Figure 30a) de trois doublets de doublets caractéristiques des fluors des fonctions TFVE. Par ailleurs, les deux doublets respectivement à 8,1 ppm et 7,6 ppm du spectre <sup>1</sup>H (Figure 31a) correspondent aux protons d'un système AA'BB' aromatique.

La lithiation de ce composé a été effectuée dans l'éther diéthylique anhydre, en présence de <sup>t</sup>BuLi, à - 80 °C et sous atmosphère inerte. Le fort effet attracteur de la fonction sulfone implique que les protons les plus réactifs vis-à-vis du <sup>t</sup>BuLi sont ceux positionnés en ortho des

fonctions sulfones. C'est donc sur ces positions que sont introduites les fonctions chlorure de sulfonyle après réaction sur  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (Figure 29).

Quelles que soient les conditions opératoires envisagées (proportion et concentration des réactifs, température, durée de la réaction...), la réaction n'est pas quantitative et un mélange de composés comportant une ou deux fonctions chlorure de sulfonyle est obtenu. Après purification par chromatographie sur colonne (éther de pétrole : acétate d'éthyle, 95:5), le produit souhaité a pu être isolé avec un rendement de 25 %. Sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$  (Figure 31b), l'introduction de fonctions  $\text{SO}_2\text{Cl}$  en position ortho des fonctions sulfones est confirmée par l'apparition d'un singulet large à environ 7,8 ppm. Par ailleurs, l'effet électroattracteur du groupe chlorure de sulfonyle déblindé les protons initialement présents sous forme de doublets à 8,07 et 7,56 ppm à respectivement 8,4 et 7,67 ppm. Sur les spectres du fluor (Figure 30), la présence bien distincte des trois doublets de doublets caractéristiques des TFVE et l'absence d'autres signaux attestent d'une certaine stabilité des fonctions TFVE dans les conditions utilisées. En revanche, l'introduction de fonctions chlorure de sulfonyle affecte peu le déplacement chimique des fluors des TFVE.

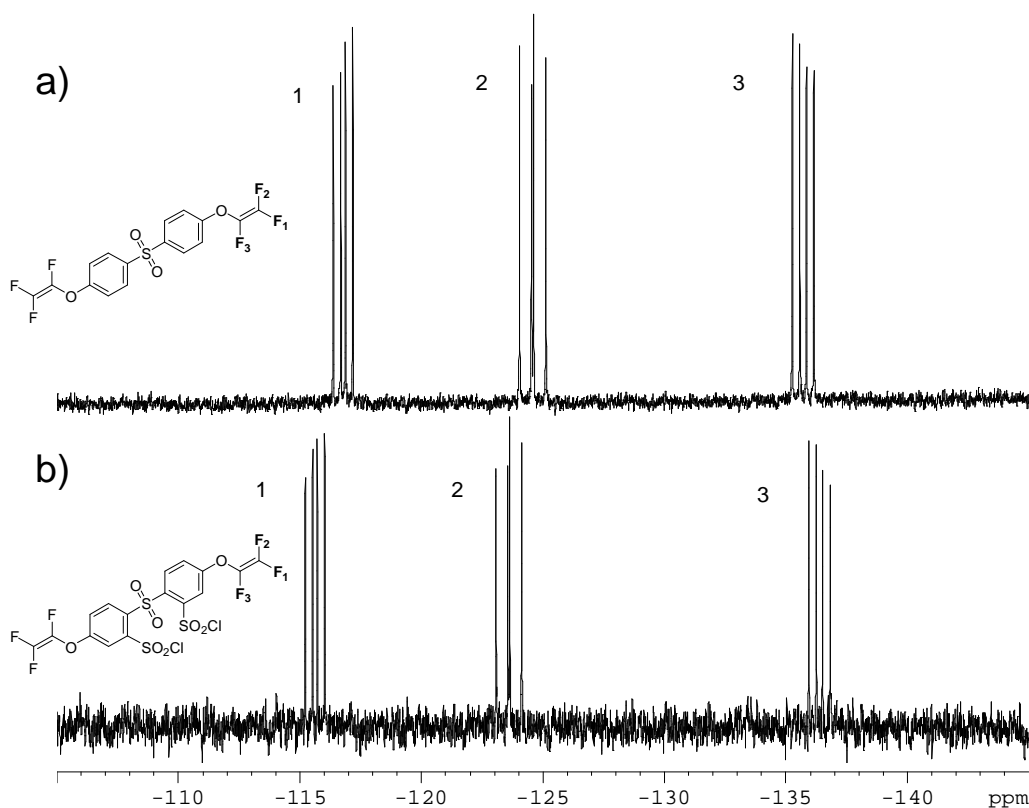
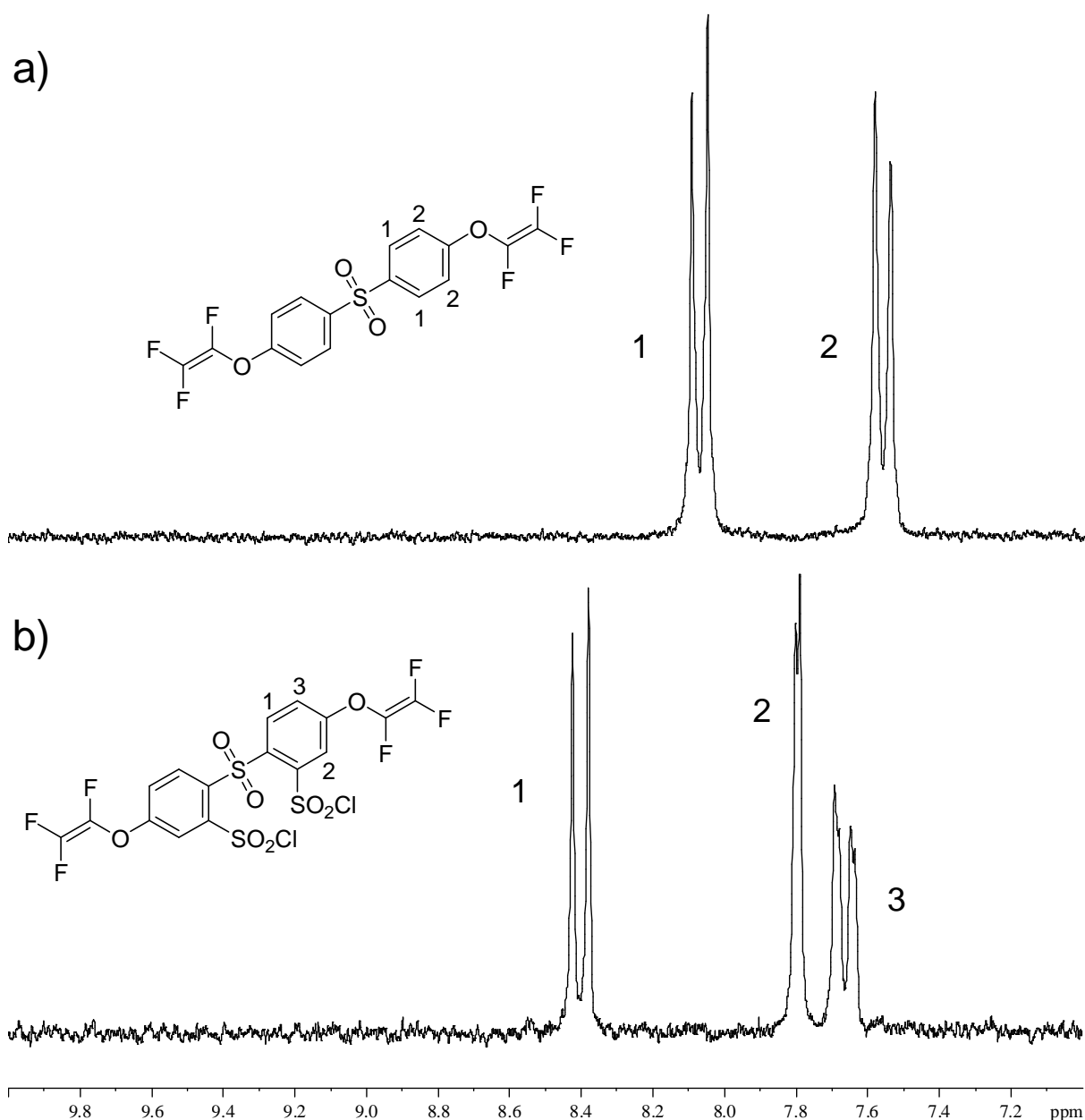


Figure 30. Spectre de RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ) des bis-TFVE 9 et 34 (avant et après la sulfonation par  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ).



**Figure 31.** Spectre de RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) dans la zone aromatique des TFVE 9 et 34 (avant et après la sulfonation par  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ).

Les conditions drastiques de la réaction la rendent délicate et difficilement transposable à plus grande échelle. En effet, dans ces conditions, l'apparition de produits secondaires en quantités non négligeables et difficiles à éliminer par les techniques de purification classiques (recristallisation, chromatographie sur colonne...) a été observée. De fait, cette stratégie de synthèse ne semble pas adaptée à l'obtention d'un monomère bis-TFVE sulfoné en quantité et pureté suffisante pour une utilisation en polycondensation.

Les résultats obtenus montrent que l'introduction de fonctions sulfoniques sur des composés bis-TFVE n'est pas envisageable. En effet, les fonctions TFVE ne sont pas stables dans les



conditions expérimentales classiques de sulfonation directe. Par ailleurs, l'obtention de composés sulfonés à partir de composés organolithiens est limitée par des problèmes liés au rendement de la réaction et à des difficultés de purification des produits obtenus. Enfin, lorsqu'elles sont présentes sur le précurseur  $-CF_2-CF_2-Br$ , les fonctions sulfoniques ne permettent pas la formation du TFVE. Il semble donc que l'introduction de fonctions sulfoniques sur un précurseur doive être suivie d'une étape de protection avant d'effectuer la réaction d'élimination en présence de zinc.

#### IV.2. Par élimination sur un précurseur comportant une fonction sulfonique protégée

Plusieurs approches ont été considérées afin de "masquer" les fonctions sulfoniques (Figure 32).

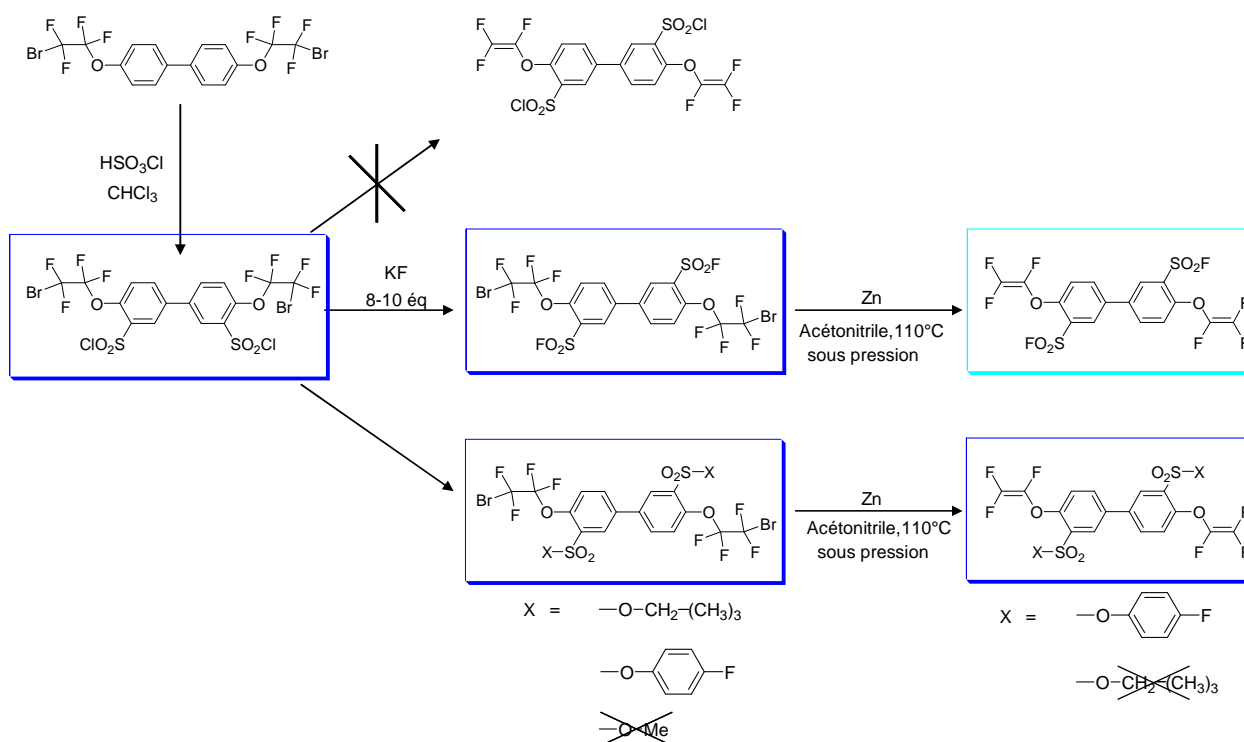


Figure 32. Stratégie de synthèse d'un bis-TFVE sulfoné par protection de la fonction sulfonique.

### IV.2.1. Synthèse d'un précurseur fluoroalkylé portant des fonctions chlorure de sulfonyl

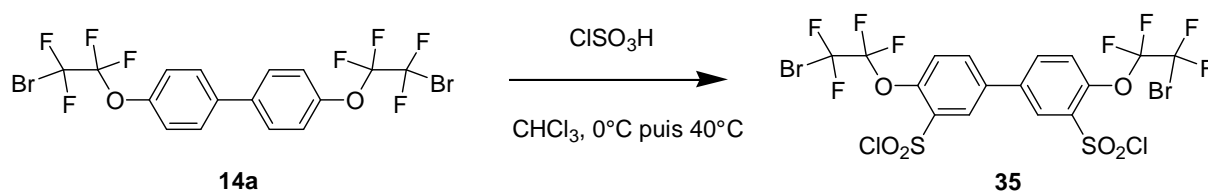


Figure 33. Sulfonation par l'acide chlorosulfonique du précurseur 14a.

Le composé **35** a été synthétisé en présence d'acide chlorosulfonique en solution dans un solvant chloré, à 40 °C (Figure 33). Cette réaction se produit sur les sites riches en électrons (réaction électrophile) et les fonctions SO<sub>2</sub>Cl sont introduites en ortho des fonctions éthers. La réaction est suivie par RMN du fluor (Figure 34).

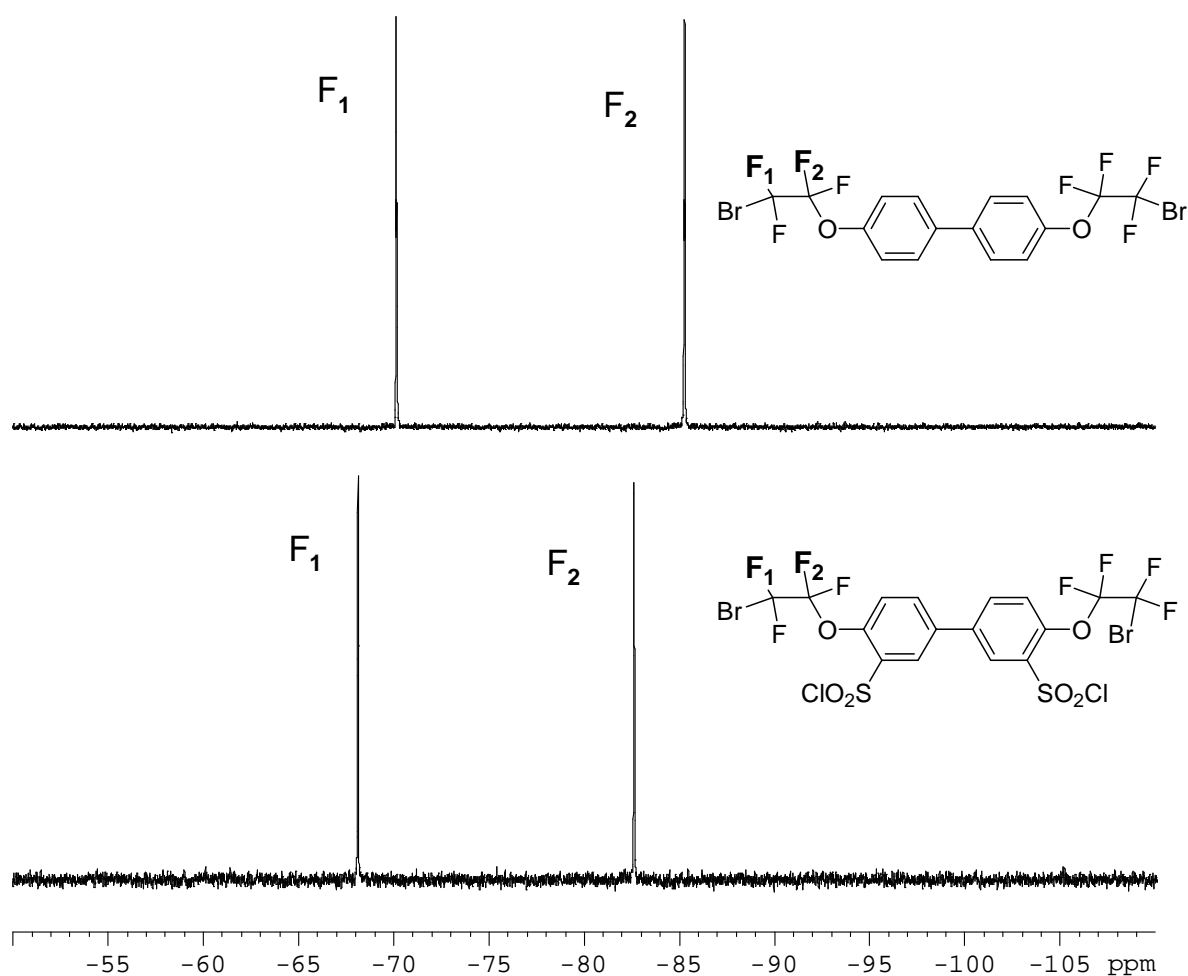


Figure 34. Spectre de RMN <sup>19</sup>F (DMOS-d6) : suivi de la sulfonation par l'acide chlorosulfonique.

Du fait de son effet déblindant, l'introduction de groupes  $\text{SO}_2\text{Cl}$  sur la molécule induit un léger décalage des pics correspondant aux fluors  $\text{F}_1$  (de - 70,15 à - 68,09 ppm) et  $\text{F}_2$  (de - 85,29 à - 82,55 ppm) (Figure 34). La structure du précurseur portant deux fonctions  $\text{SO}_2\text{Cl}$  est confirmée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 35).

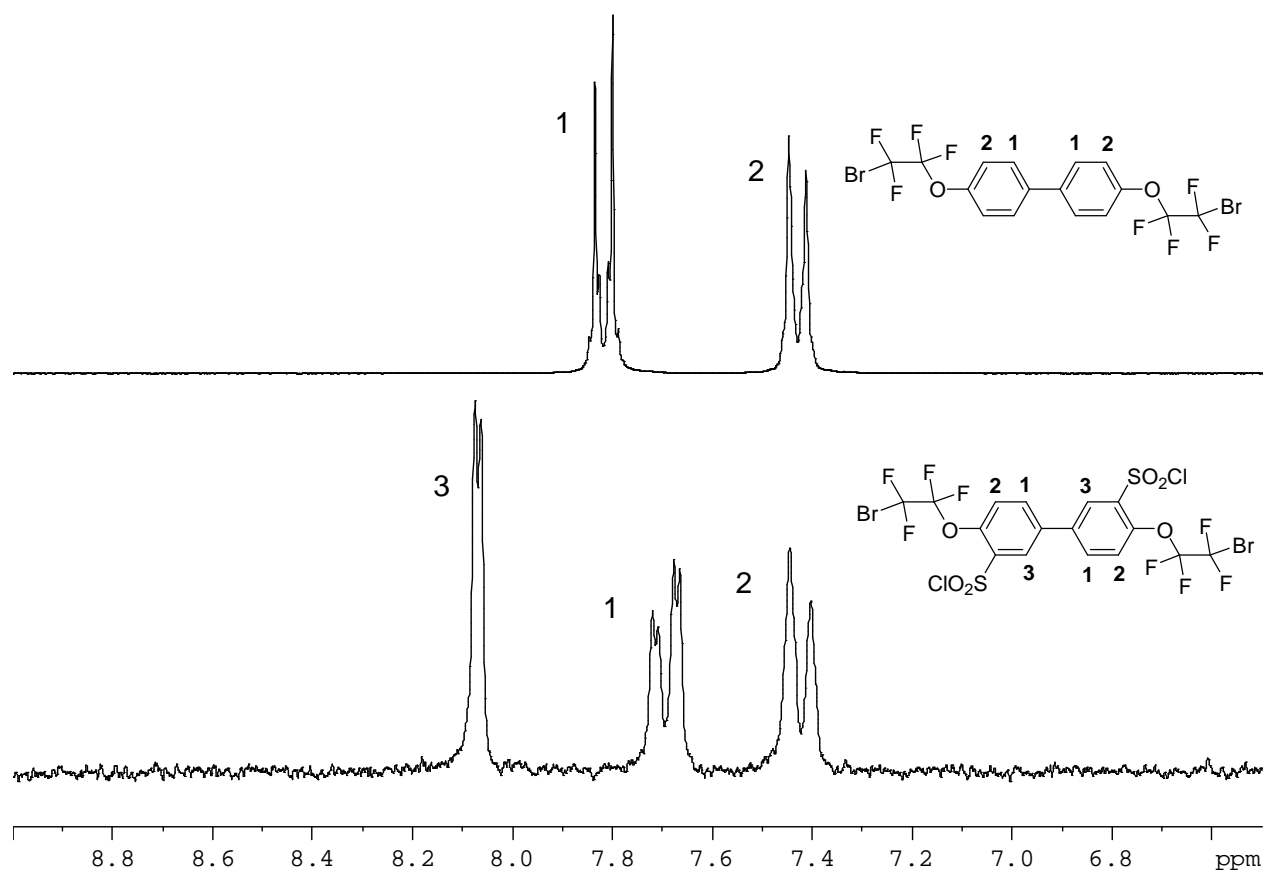


Figure 35. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  dans la zone aromatique ( $\text{DMSO-d}_6$ ) suivi de la sulfonation par l'acide chlorosulfonique du précurseur fluoroalkylé 14a.

Ce composé est isolé après recristallisation dans le chloroforme avec un rendement de 73 %.

### IV.2.2. Synthèse à partir d'un précurseur portant des fonctions fluorure de sulfonyle

#### IV.2.2.a. Formation du fluorure de sulfonyle

La présence de la fonction chlorure de sulfonyle semble incompatible avec la formation du TFVE. En effet, en présence de zinc, ces fonctions sont susceptibles de se transformer en sulfinates ou en thiols. Par ailleurs, une réaction entre le zinc et le chlorure de 4-fluorobenzène-sulfonyle dans l'acétonitrile à température ambiante a pu être mise en évidence par RMN du fluor, le fluor porté par le cycle aromatique étant utilisé comme sonde, sans avoir pu identifier le produit formé. Nous avons alors envisagé de modifier les groupements chlorure de sulfonyle en fluorure de sulfonyle[49, 50] (Figure 36).

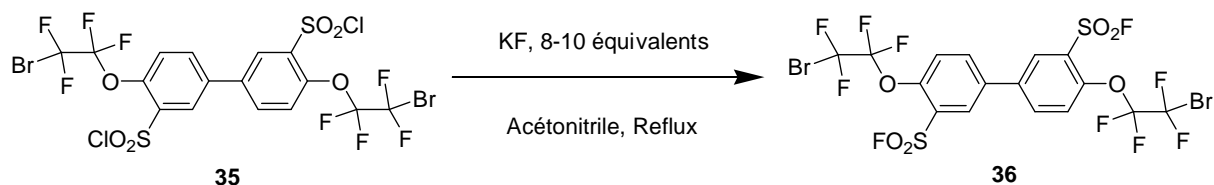


Figure 36. Réaction de la transformation du chlorure de sulfonyle en fluorure de sulfonyle.

La formation de ces fonctions peut s'effectuer dans différentes conditions expérimentales (KF en présence de bromure de tétraphénylphosphonium[51], KF et  $\text{CaF}_2$  dans l'acétonitrile[52, 53], KF en présence d'un catalyseur (PEG-400) dans l'acétonitrile[50],  $\text{AgF}$  dans l'acétonitrile[54]). Sur le substrat considéré, les résultats les plus probants ont été obtenus en présence d'un grand excès de KF (8-10 équivalents) dans l'acétonitrile à reflux.

La réaction est suivie par RMN du fluor (Figure 37).

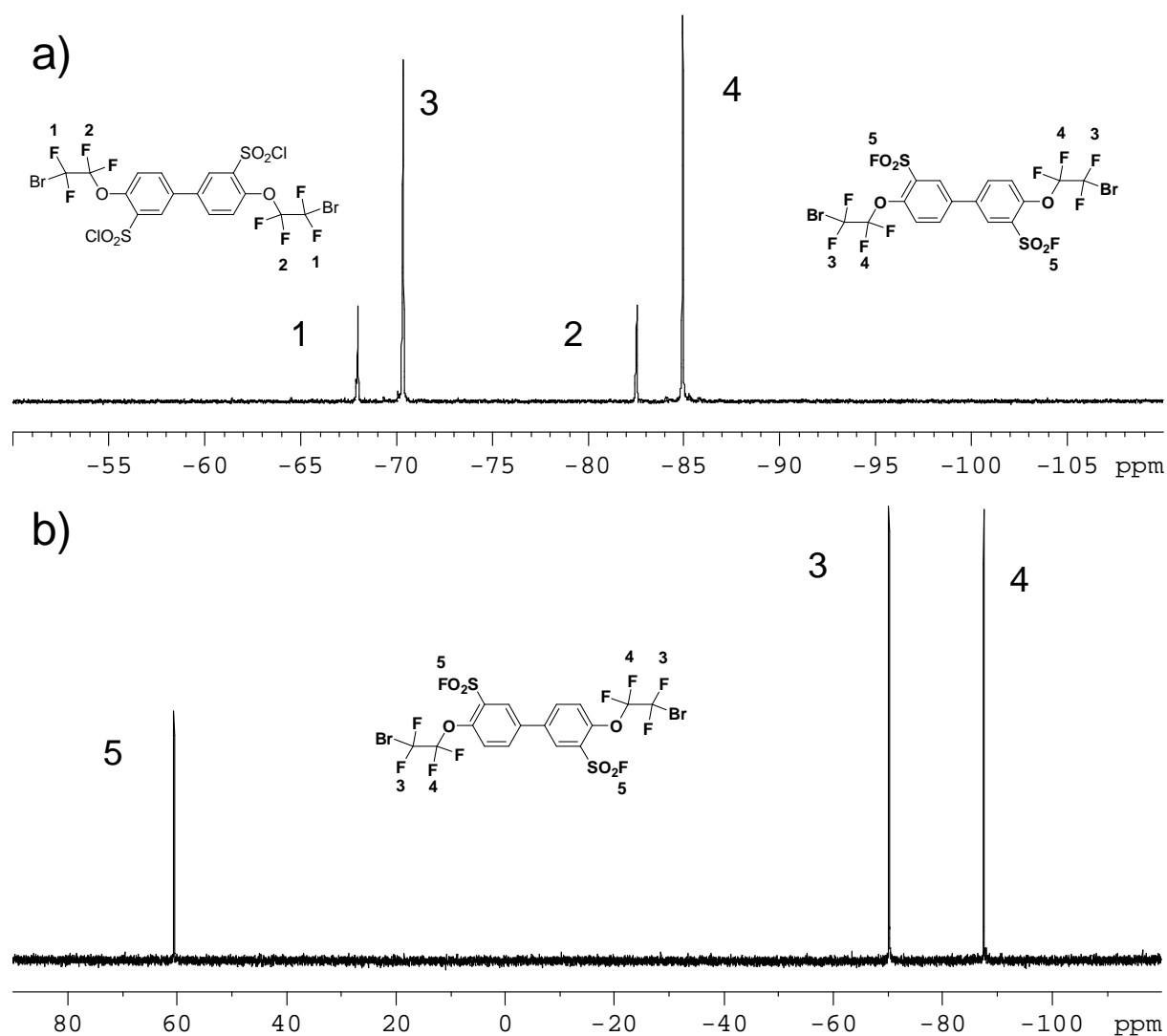


Figure 37. RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ). Transformation du chlorure de sulfonyle en fluorure de sulfonyle. a) prélèvement en cours de réaction pour le suivi de la réaction. b) produit recristallisé pur.

L'obtention du produit souhaité est caractérisée par l'apparition d'un pic à + 60,40 ppm (Figure 37) correspondant au groupement  $\text{SO}_2\text{F}$  et par un léger déplacement des pics correspondant aux fluors du motif  $-\text{O}-\text{CF}_{\text{A}2}-\text{CF}_{\text{B}2}-\text{Br}$ , de - 68,09 à - 70,36 ppm pour les atomes  $\text{F}_{\text{B}}$  et de - 82,55 à - 84,94 ppm pour les atomes  $\text{F}_{\text{A}}$ .

Après purification par recristallisation dans le chloroforme le produit pur est obtenu avec un rendement de 43 %.

## IV.2.2.b. Réaction de déshalogénéation

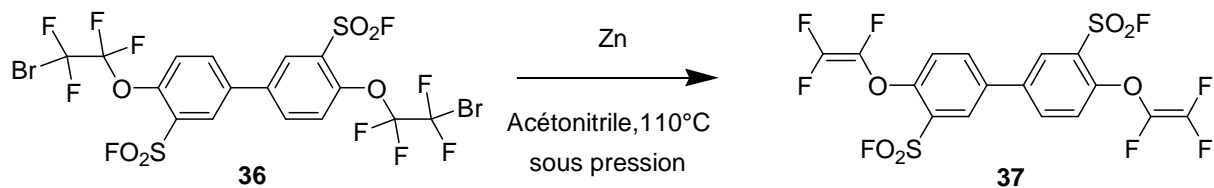


Figure 38. Synthèse du TFVE **37** à partir du précurseur portant des fonctions fluorure de sulfonyle.

Les conditions expérimentales classiques de la réaction de déshalogénéation décrites précédemment (Zn dans l'acétonitrile à reflux) n'ont pas permis de former le TFVE souhaité. Elles ont dû être modifiées (température plus élevée, réaction dans un réacteur hermétique) pour que l'élimination puisse se produire. La proportion en composé hydrogéné ( $\text{CF}_2\text{H}$ ) étant néanmoins relativement importante (39 %), le bis-TFVE-di $\text{SO}_2\text{F}$  **37** n'a pu être isolé qu'avec un très faible rendement. Le produit pur est caractérisé par RMN  $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$  (Figure 39 et Figure 40).

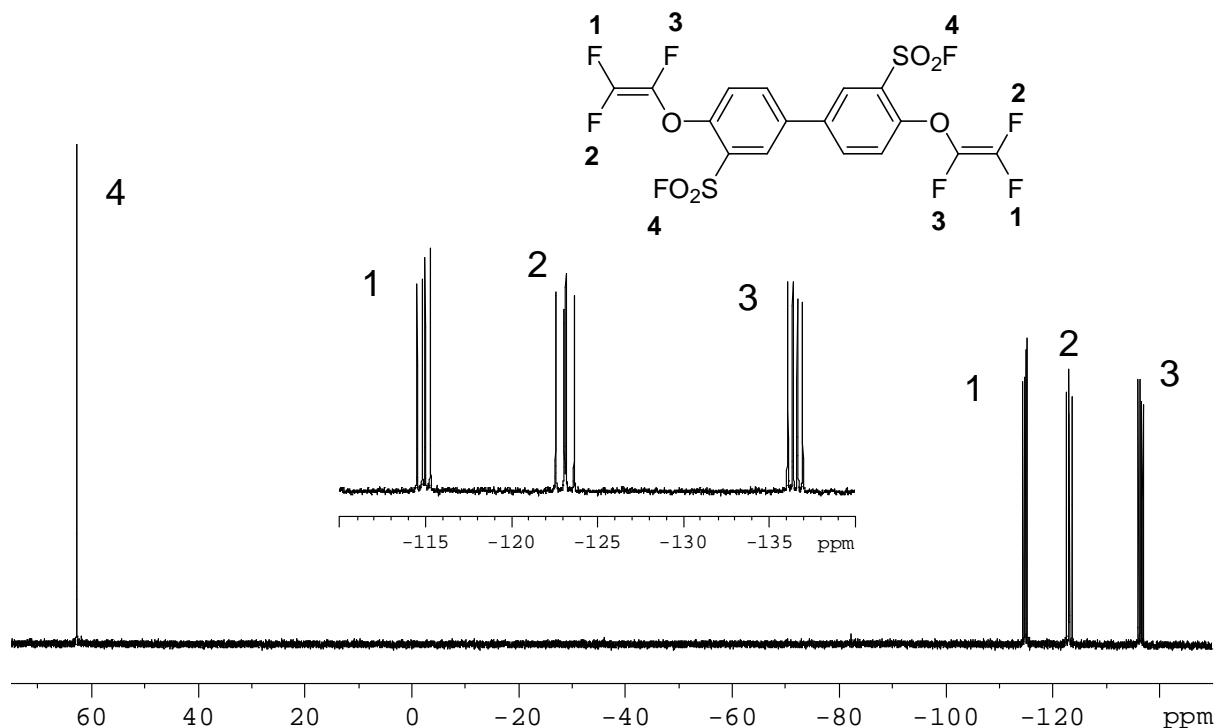


Figure 39. Spectre de RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) du monomère bis-TFVE sulfoné sous forme  $\text{SO}_2\text{F}$ .

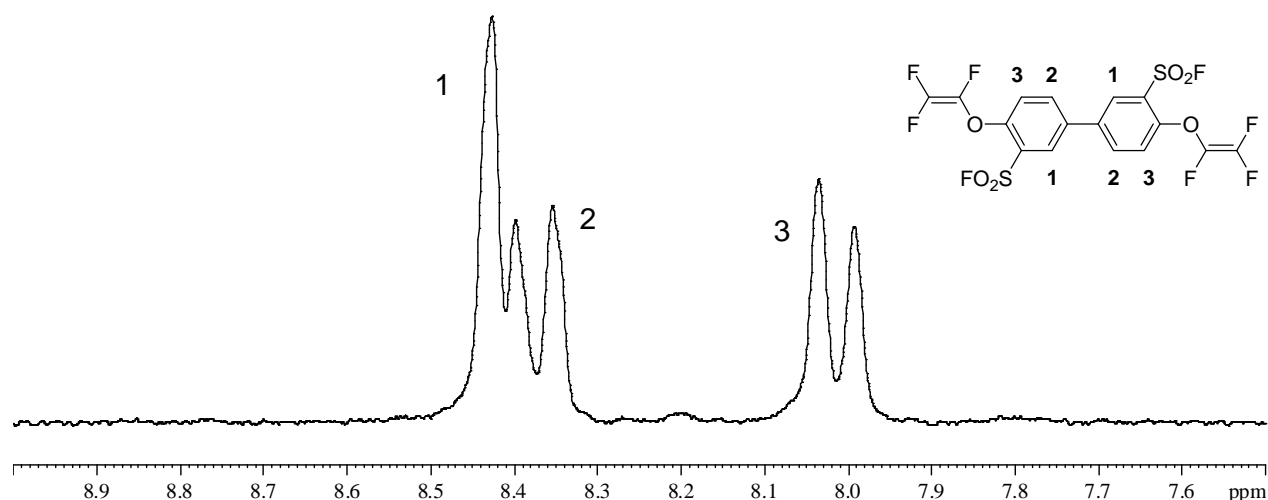


Figure 40. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) du monomère bis-TFVE sulfoné sous forme  $\text{SO}_2\text{F}$ .

#### IV.2.3. Synthèse à partir d'un précurseur portant des fonctions ester sulfonique.

La réaction d'un chlorure de sulfonyle sur un alcool ou phénol conduit à la formation d'un ester sulfonique dans des conditions relativement douces, en présence d'une base. Les fonctions chlorure de sulfonyle ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ) sont largement utilisées en chimie organique, notamment comme moyen de protection pour les fonctions alcools ou phénols (par le chlorure de tosylo). La déprotection de la fonction ester sulfonique conduit alors à la régénération des fonctions alcool / phénol de départ, ainsi qu'à la formation de fonctions sulfoniques (sous forme acide ou sel selon les conditions de déprotection utilisées) (Figure 41).

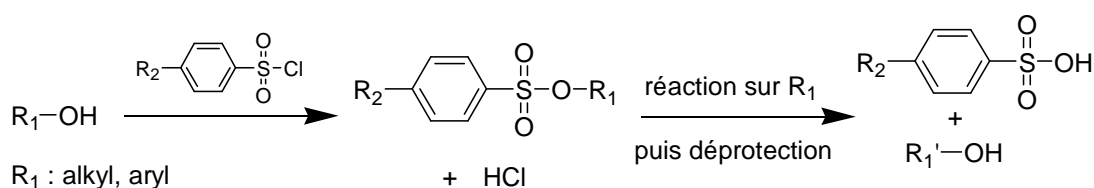


Figure 41. Réactions de protection / déprotection d'un alcool / phénol par un chlorure de sulfonyle.

Dans le cadre de nos travaux, cette réaction a été utilisée pour obtenir un acide sulfonique « masqué ». La formation d'esters sulfoniques à partir de chlorures de sulfonyle et d'alcool (ou phénol) peut se faire en solution (dans le dichlorométhane, toluène, acétone), entre 0 et 20 °C et en présence d'une base (triéthylamine, dicyclohexylamine, pyridine)[55-61].

## IV.2.3.a. Synthèse de l'ester sulfonique

Une étude préliminaire sur une molécule modèle (le chlorure de 4-fluorobenzènesulfonyl) a permis de valider la méthode de protection des fonctions  $\text{SO}_2\text{Cl}$  par le 4-fluorophénol. Une protection faite dans un solvant chloré (dichlorométhane) à froid ( $0^\circ\text{C}$ ) et en présence de bases (triéthylamine et DABCO), a conduit à la formation quantitative de l'ester sulfonique correspondant. Dans des conditions expérimentales similaires, trois alcools ont été utilisés pour la protection du précurseur **35** : le méthanol, l'alcool néopentylique et le 4-fluorophénol (Figure 42).

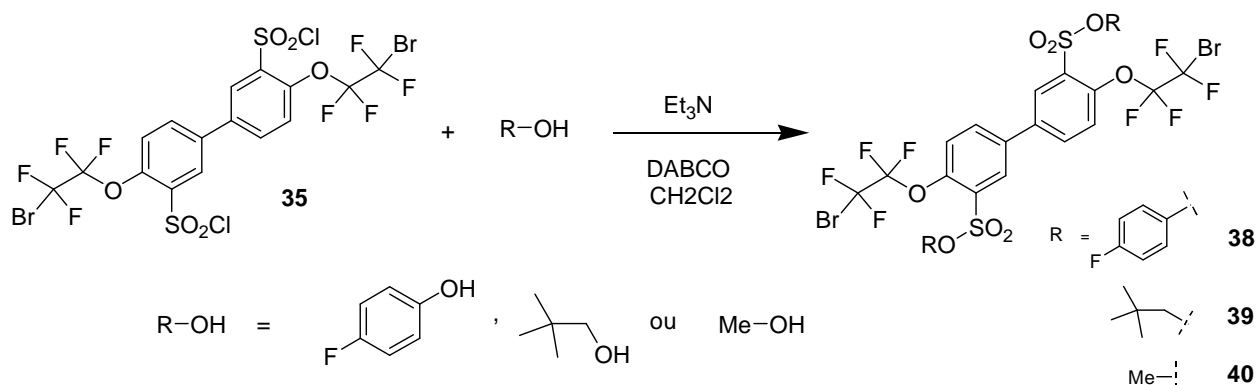


Figure 42. Protection de la fonction chlorure de sulfonyl.

Bien que la modification se fasse loin des motifs  $-\text{O}-\text{CF}_{\text{A}2}-\text{CF}_{\text{B}2}-\text{Br}$ , la réaction peut se suivre par RMN du fluor (Figure 43). Lors de la protection par le 4-fluorophénol, une variation du déplacement chimique des atomes de fluor  $\text{F}_{\text{A}}$  de - 82,55 à - 84,48 ppm et des atomes de fluor  $\text{F}_{\text{B}}$  de - 68,09 à - 70,13 ppm est observée. L'atome de fluor du fluorophénol, initialement caractérisé par un pic à - 126,42 ppm, est déblindé à - 113,97 ppm par la formation de l'ester sulfonique. Ce fluor joue également le rôle de sonde puisque sa présence permet de confirmer quantitativement l'introduction de deux groupements sur le précurseur fluoroalkylé. Un lavage dans l'éther de pétrole à chaud permet d'obtenir le composé protégé pur **38** avec un excellent rendement (93 %).



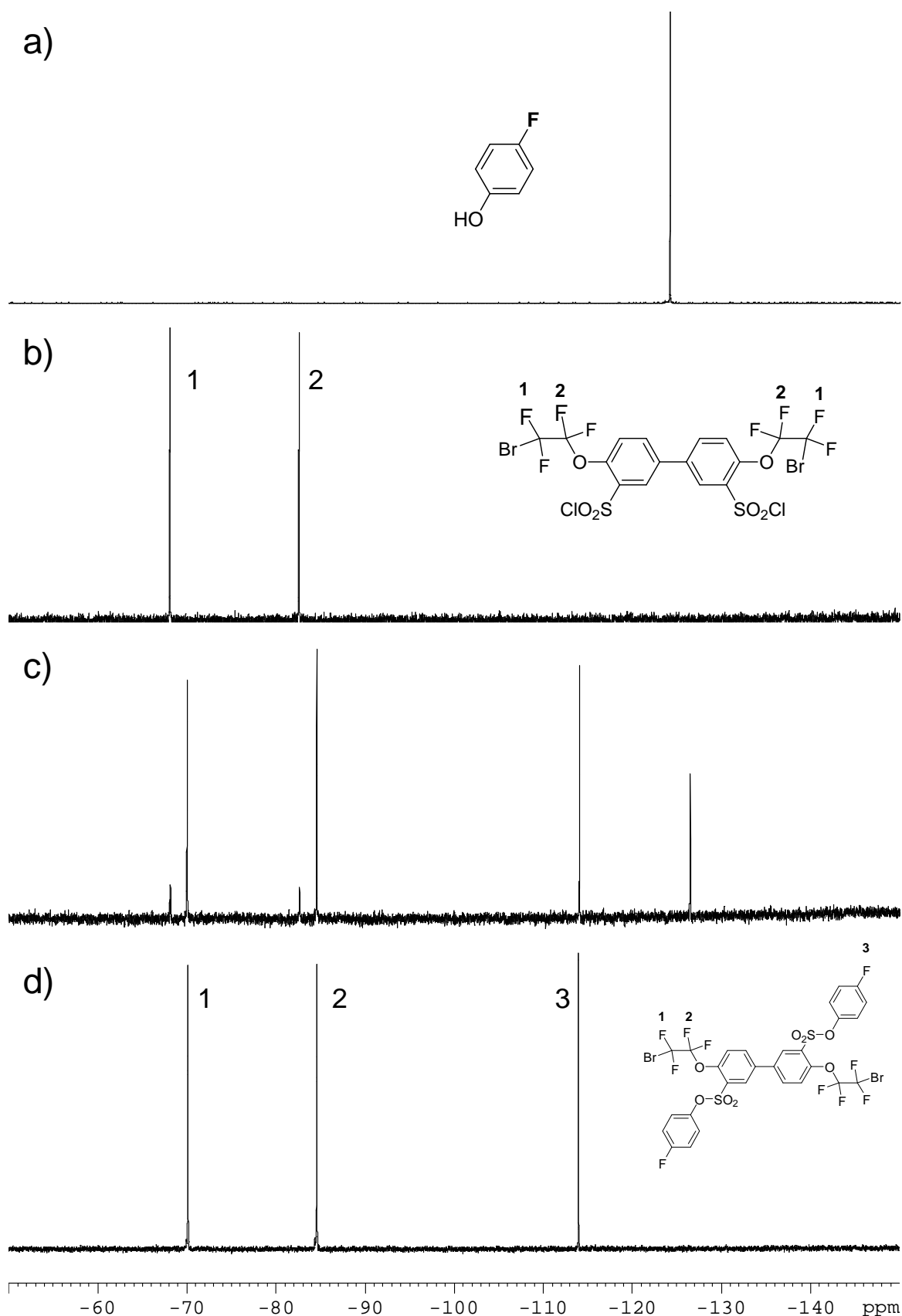


Figure 43. Suivi de la réaction de protection par le 4-fluorophénol par RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ). a) 4-fluorophénol, b) produit fluoroalkylé portant des fonctions  $\text{SO}_2\text{Cl}$ , c) prélèvement en cours de réaction, d) produit fluoroalkylé portant des fonctions ester sulfonique (protection du sulfonyle).

La structure attendue est confirmée par RMN du proton (Figure 44).

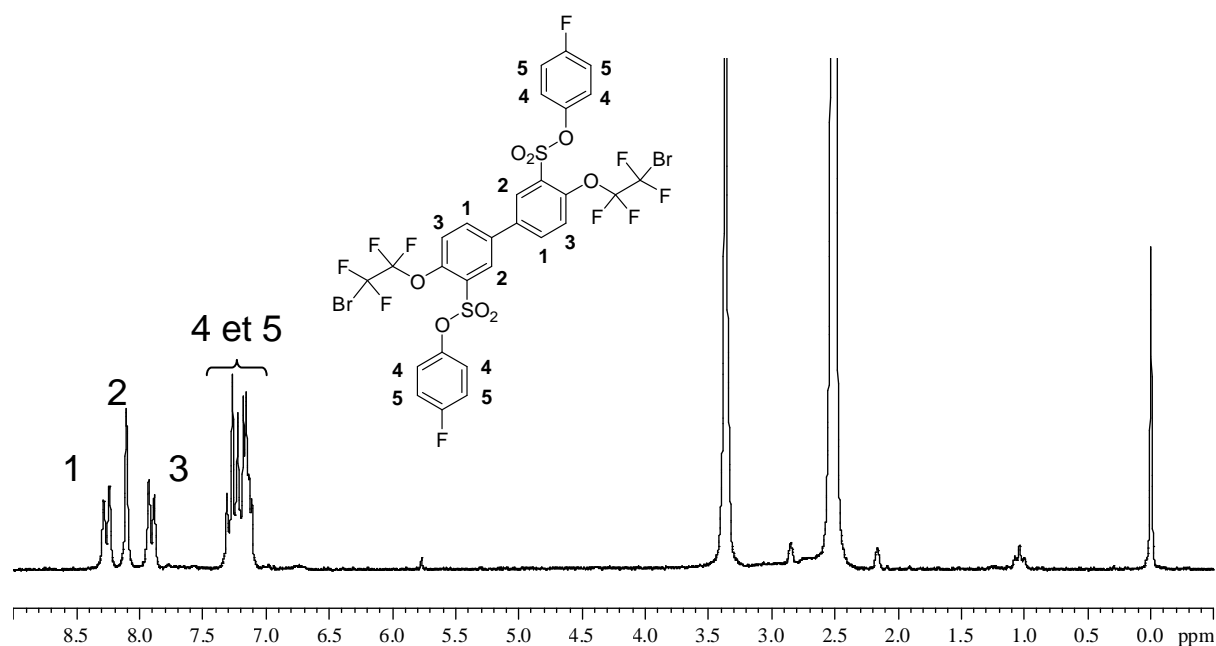


Figure 44. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) du précurseur protégé par le 4-fluorophénol.

Dans des conditions analogues, la protection par l'alcool néopentylique conduit au produit **39** (Figure 45). La purification est effectuée par recristallisation dans le chloroforme.

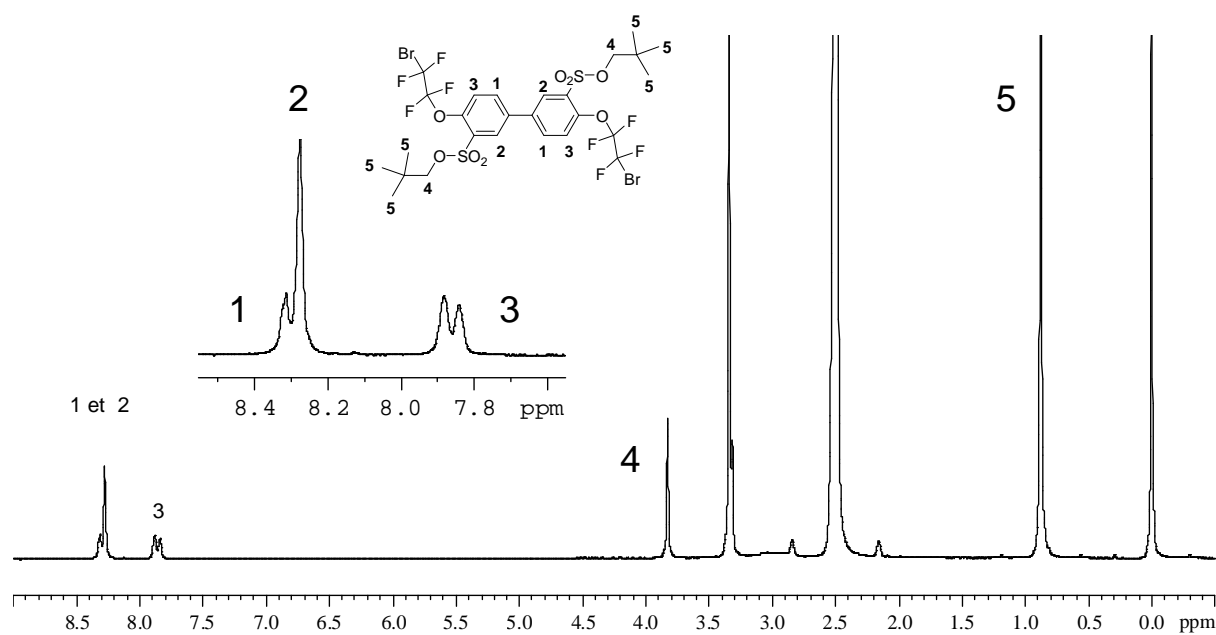


Figure 45. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ,  $T_{\text{amb}}$ ) du précurseur protégé par l'alcool néopentylique.

La protection par cet alcool s'effectue cependant avec un plus faible rendement (23 %). En revanche, la protection par le méthanol s'est révélée inefficace.

Une ATG de ces deux précurseurs fluoroalkylés (Figure 46) montre que la nature du groupement protecteur (4-fluorophénol / néopentyl alcool) a une importance considérable sur la stabilité thermique de l'ester sulfonique formé.

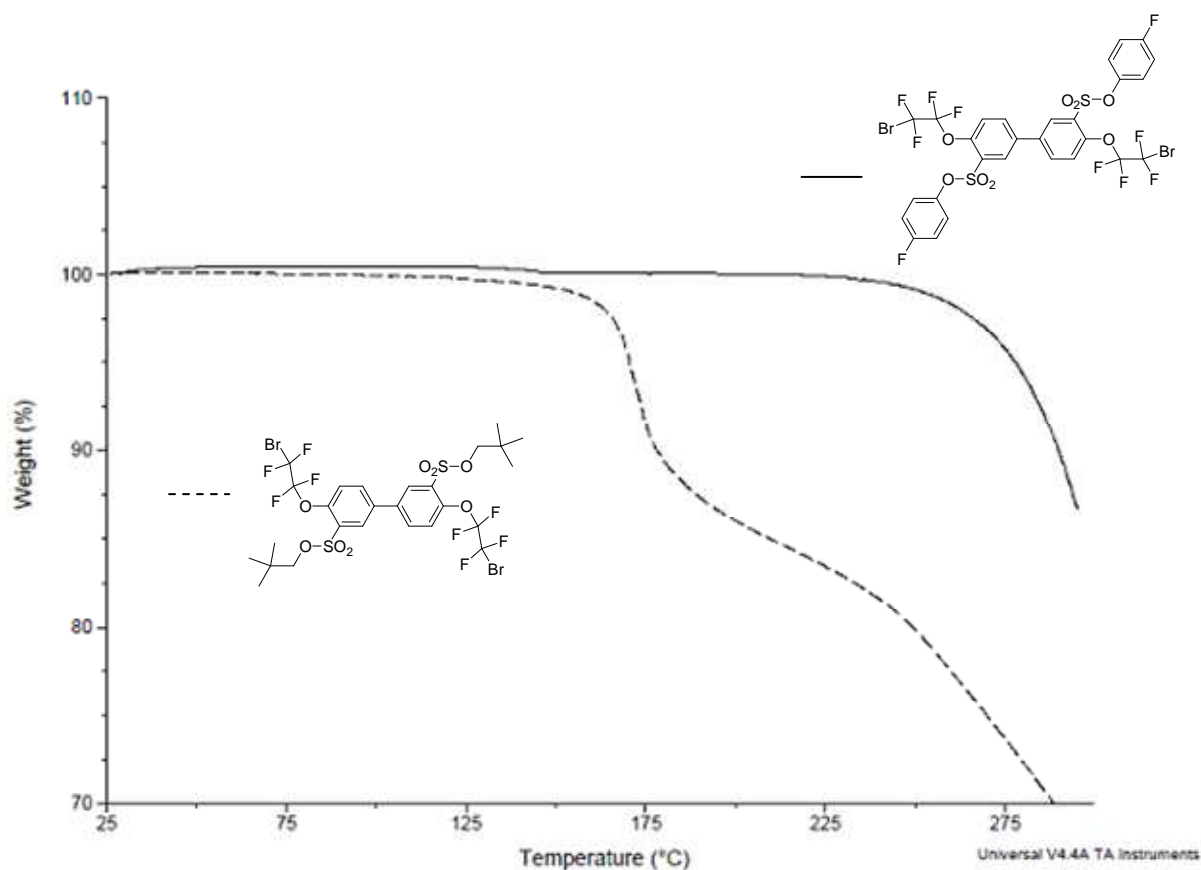


Figure 46. ATG des deux précurseurs protégés.

L'ester sulfonique de l'alcool néopentylique (**39**) se dégrade à partir de 130 °C tandis que celui avec le 4-fluorophénol (**38**) a une température de début de dégradation supérieure à 250 °C.

Ces résultats suggèrent que le bis-TFVE dont la fonction acide est protégée par l'alcool néopentylique est susceptible de se déprotéger pendant la réaction de polymérisation (ayant typiquement lieu à des températures supérieures à 150 °C), alors que celui protégé par le 4-fluorophénol devrait être stable pendant cette étape.

## IV.2.3.b. Réaction de déshalogénation

Quelle que soit la nature du groupement ester sulfonique, la réaction de déshalogénation est inefficace dans les conditions classiques (zinc dans l'acétonitrile à reflux). Des températures plus élevées et une réaction sous pression sont requises pour obtenir la formation des monomères bis-TFVE.

Concernant le précurseur protégé par l'alcool néopentylique (**39**), le suivi par RMN de la réaction d'élimination du composé fluoroalkylé témoigne de la formation de plusieurs sous produits indésirables : d'une part, une proportion importante en dérivés mono et dihydrogénés est constatée en RMN du fluor, d'autre part, la RMN du proton met en évidence une déprotection partielle des fonctions ester sulfonique.

Une hypothèse permettant d'expliquer la formation excessive de fonctions  $\text{CF}_2\text{H}$ , réside dans la présence dans le milieu de fonctions sulfoniques (obtenues par une déprotection thermique partielle des groupements protecteurs). Une ATG en isotherme à 120 °C (Figure 47) confirme que des temps prolongés à cette température conduisent à une déprotection des fonctions sulfoniques (totale en 40 heures). Par ailleurs, la purification de ce mélange de produits s'est révélée particulièrement ardue.

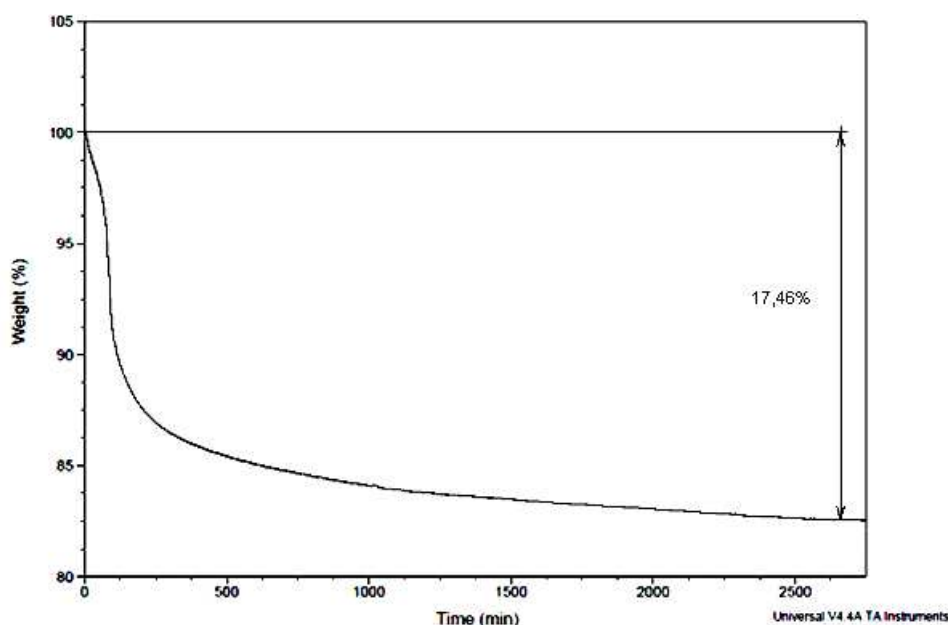


Figure 47. ATG isotherme à 120 °C du précurseur sulfoné protégé par l'alcool néopentylique.

En revanche, la déshalogénation du précurseur protégé par le 4-fluorophénol (**38**) a pu être observée avec relativement peu de  $\text{CF}_2\text{H}$  (inférieure à 10 %). L'obtention d'un monomère dont le degré de pureté est compatible avec une polymérisation par polycondensation s'est toutefois avérée problématique et a nécessité la mise au point d'un protocole spécifique de purification. Plusieurs recristallisations successives sont nécessaires pour éliminer les composés hydrogénés et pour isoler le produit pur. Lors des différentes étapes de purification, l'utilisation de l'HPLC/MS a permis d'identifier le monomère bis-TFVE et les composés mono- $\text{CF}_2\text{H}$  et di- $\text{CF}_2\text{H}$ . La baisse relative des intensités de ces deux impuretés par rapport à celle du monomère permet de suivre l'efficacité de la purification. Le produit pur est caractérisé par RMN  $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$  (Figure 48 et Figure 49).

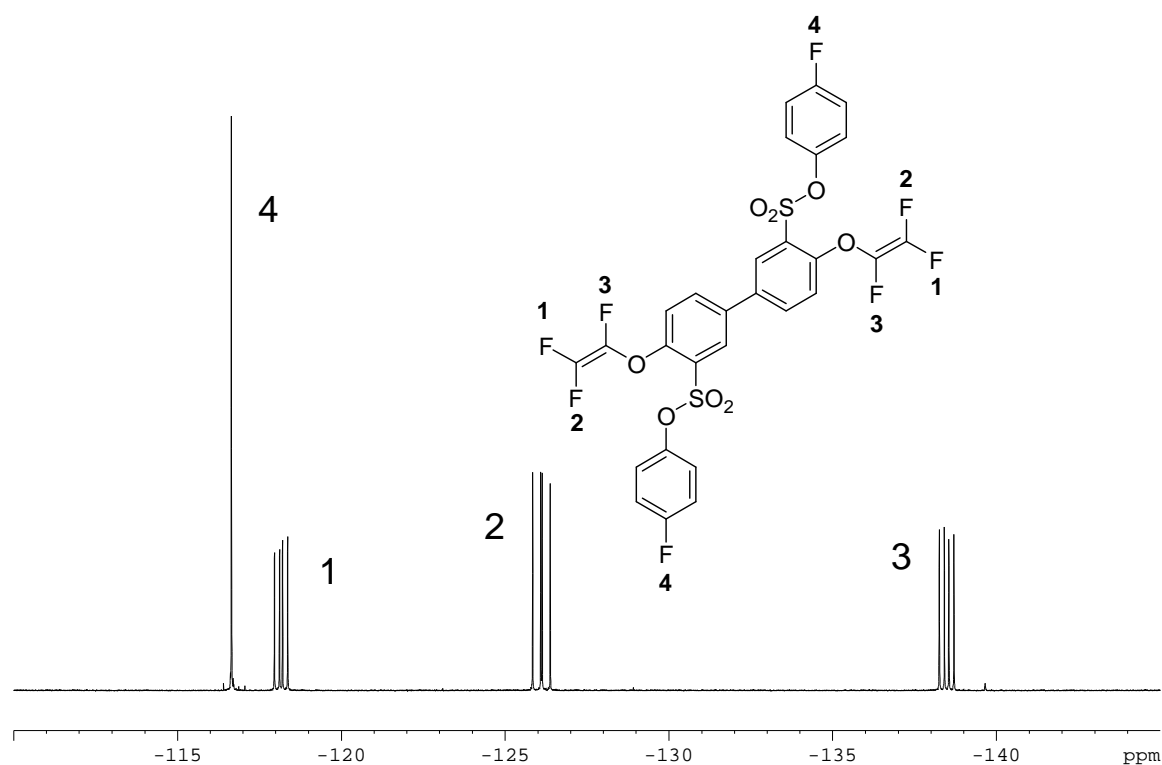


Figure 48. RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) du bis-TFVE sulfoné protégé en ester sulfonique.

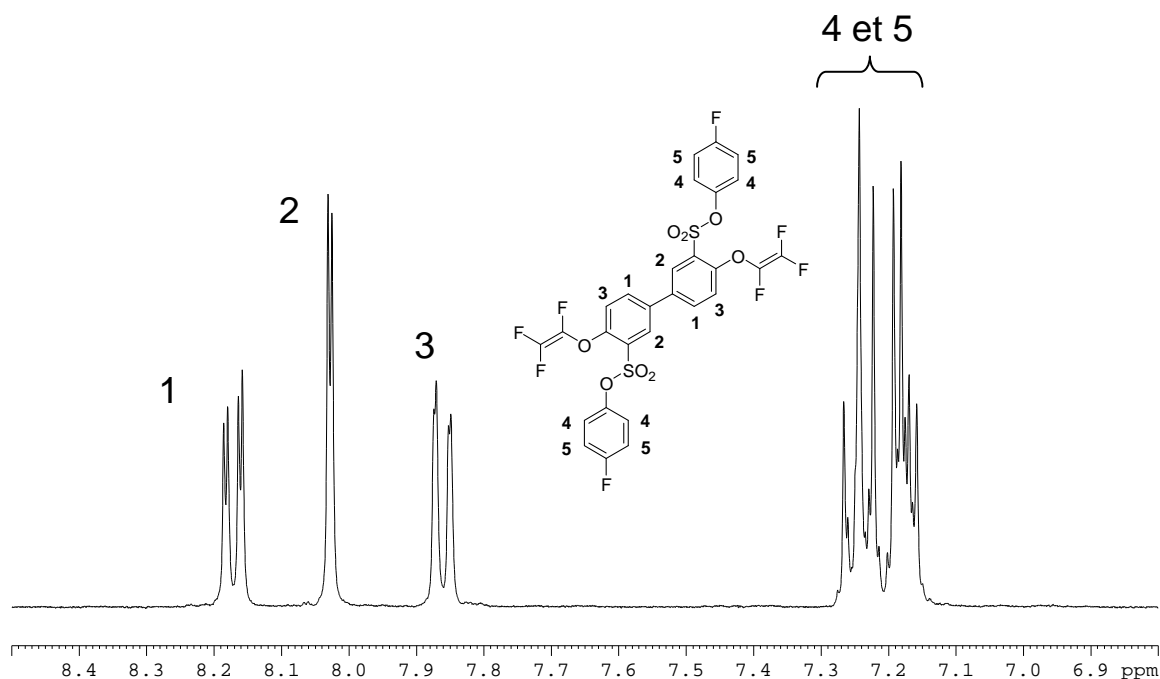


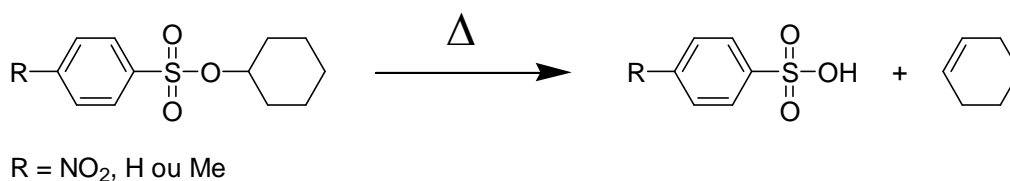
Figure 49. RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) du bis-TFVE sulfoné protégé en ester sulfonique.

La formation des fonctions TFVE est confirmée par RMN  $^{19}\text{F}$  avec la disparition des pics à - 70,13 ppm et - 84,48 ppm des motifs 2-bromotétrafluoroéthyle au profit des trois doublets de doublets caractéristiques des TFVE à - 118,16, -126,10 et - 138,47 ppm. La quantification du pic à - 116,65 ppm (fluor porté par le groupe protecteur) confirme une protection totale.

#### IV.2.3.c. Régénération des fonctions sulfoniques

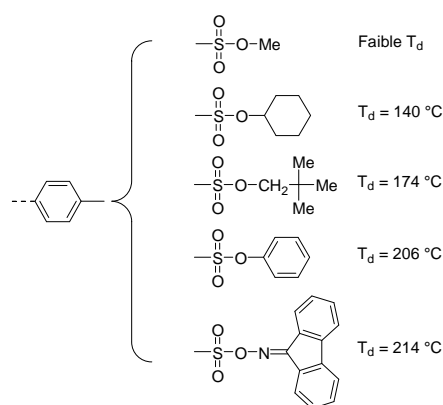
Il existe plusieurs méthodes permettant de régénérer des fonctions acide sulfonique à partir des esters sulfoniques correspondants. Il est connu qu'un traitement thermique adapté est susceptible de décomposer ces esters, conduisant à la formation d'acides sulfoniques et d'alcènes[62] (Figure 50).

Lee et al.[63] ont montré que la stabilité thermique de l'espèce protégée dépend de la nature des substituants présents sur le substrat. La présence d'un groupement électroattracteur (comme  $\text{NO}_2$ ) abaisse la température de pyrolyse alors que la présence d'un groupement électrodonneur augmente la tenue thermique de l'ester sulfonique.



**Figure 50. Réaction de déprotection thermique d'un ester sulfonique.**

Par ailleurs, d'autres auteurs[64] ont montré que pour un substrat donné, la stabilité de l'ester sulfonique dépend fortement de la nature de la protection (Figure 51).



**Figure 51. Stabilité thermique de différents esters sulfoniques pour un substrat donné (noyau aromatique).**

Les températures de début de décomposition thermique reportées montrent que pour un substrat donné, l'ester sulfonique d'un phénol (T<sub>d</sub> = 206 °C) requiert des conditions de déprotection beaucoup plus dures qu'un ester sulfonique d'alcool (Figure 51).

L'ATG du précurseur fluoroalkylé protégé par le fluorophénol (Figure 46) confirme cette grande stabilité puisqu'aucune déprotection ne s'effectue avant 250 °C. Ce résultat est confirmé par des ATG du monomère TFVE. Des isothermes à 230 et 250 °C n'ont pas permis la déprotection alors qu'une isotherme à 270 °C a en revanche dégradé la structure. Ce mode de régénération des fonctions sulfoniques semble donc inadapté pour l'obtention du monomère sulfoné désiré.

Par ailleurs, différents types d'agents chimiques sont capables de régénérer des fonctions sulfoniques. Bien qu'un traitement de LiBr à reflux dans la butanone [60] ou que la présence de ISiMe<sub>3</sub>[65] soient identifiés comme efficaces pour la déprotection d'esters sulfoniques d'alcool néopentylique, ces conditions n'ont d'une part pas permis de déprotéger les fonctions sulfoniques protégées par le 4-fluorophénol et ont d'autre part affecté l'intégrité des fonctions

TFVE. Le suivi par RMN du fluor (Figure 52) confirme que les groupes  $-SO_3-\Phi-F$  sont toujours présents. Par rapport à ce signal, l'intensité des pics relatifs aux TFVE a même diminué. L'apparition de deux nouveaux signaux à -65 et -126 ppm qui correspondent à l'addition d'une molécule nucléophile, témoigne au contraire d'une dégradation du TFVE.

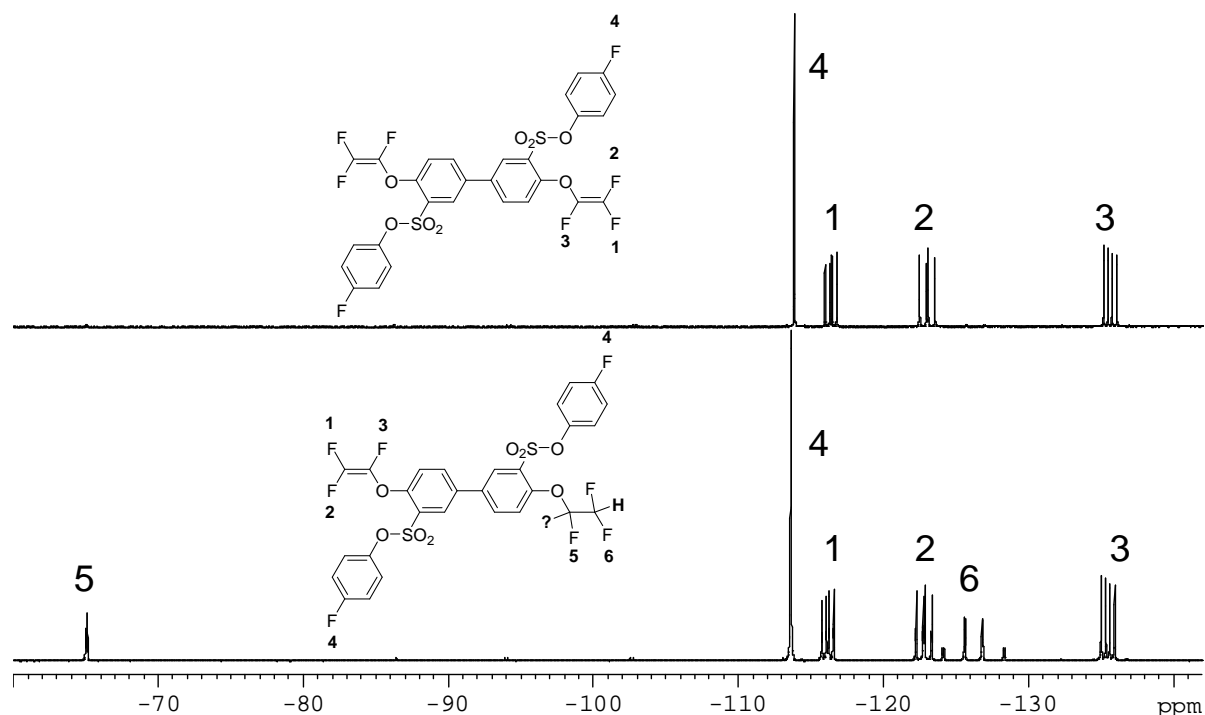
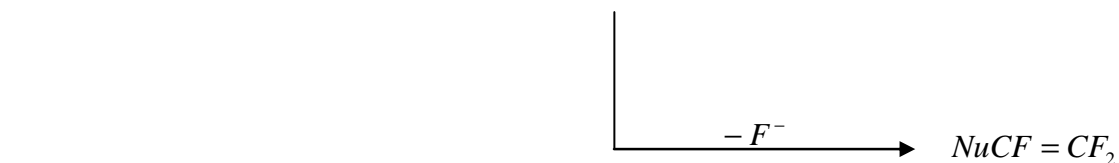
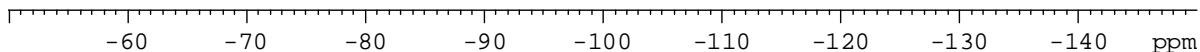


Figure 52. Spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du monomère bis-TFVE sulfoné protégé par le fluorophénol et d'un prélèvement réalisé en cours de réaction de tentative de déprotection par  $\text{ISiMe}_3$ .

Récemment, Miller et al.[61] ont montré par une étude comparative de la déprotection de différents esters, que parmi les agents chimiques ( $\text{NaI}$ , piperidine,  $\text{NaN}_3$ , fer métallique,  $\text{HBr}$ ,  $\text{BBr}_3$  et  $\text{NaOH}$ ), seul un traitement en milieu basique (soude) permettait de déprotéger des esters sulfoniques aromatiques. Le méthanolate de potassium est également connu pour être efficace[61, 66, 67].

En présence de  $\text{MeOK}$  et à température ambiante, une destruction totale des TFVE du 6F-TFVE est observée par RMN du fluor après deux heures de réaction (Figure 53).





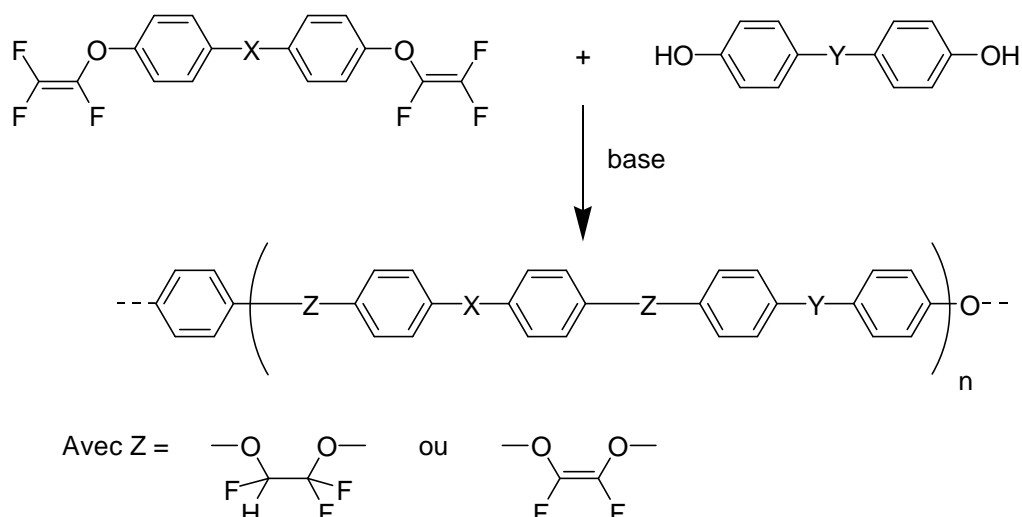


Figure 55. Synthèse de poly aryl éther par action d'un bisphénate sur un bis-TFVE.

Toutefois, Ameduri et al.[37, 45] décrivent l'hydrolyse d'une fonction  $\text{SO}_2\text{Cl}$  en  $\text{SO}_3\text{K}$  par le méthanolate de potassium à température ambiante sur une molécule mono-TFVE, avec un rendement de 88 %.

Nous avons donc tenté d'optimiser les conditions expérimentales de déprotection du monomère protégé par le 4-fluorophénol en effectuant la réaction avec un léger défaut d'alcoolate et à basses températures (0 °C et - 75 °C).

Même si la régénération de certaines fonctions a pu être constatée, notamment par la présence du pic correspondant au 4-fluorophénol à - 129 ppm en RMN du fluor (Figure 56), les fonctions TFVE se sont en partie dégradées. Comme lors de l'ajout sur le 6F-TFVE (Figure 53), l'addition nucléophile du méthanolate sur les TFVE est mise en évidence par l'apparition d'un doublet de doublets à - 93 ppm et d'un doublet à -145 ppm. La purification du produit difonctionnel pur, rendue difficile par le nombre et la quantité de sous produits formés s'est révélée impossible.

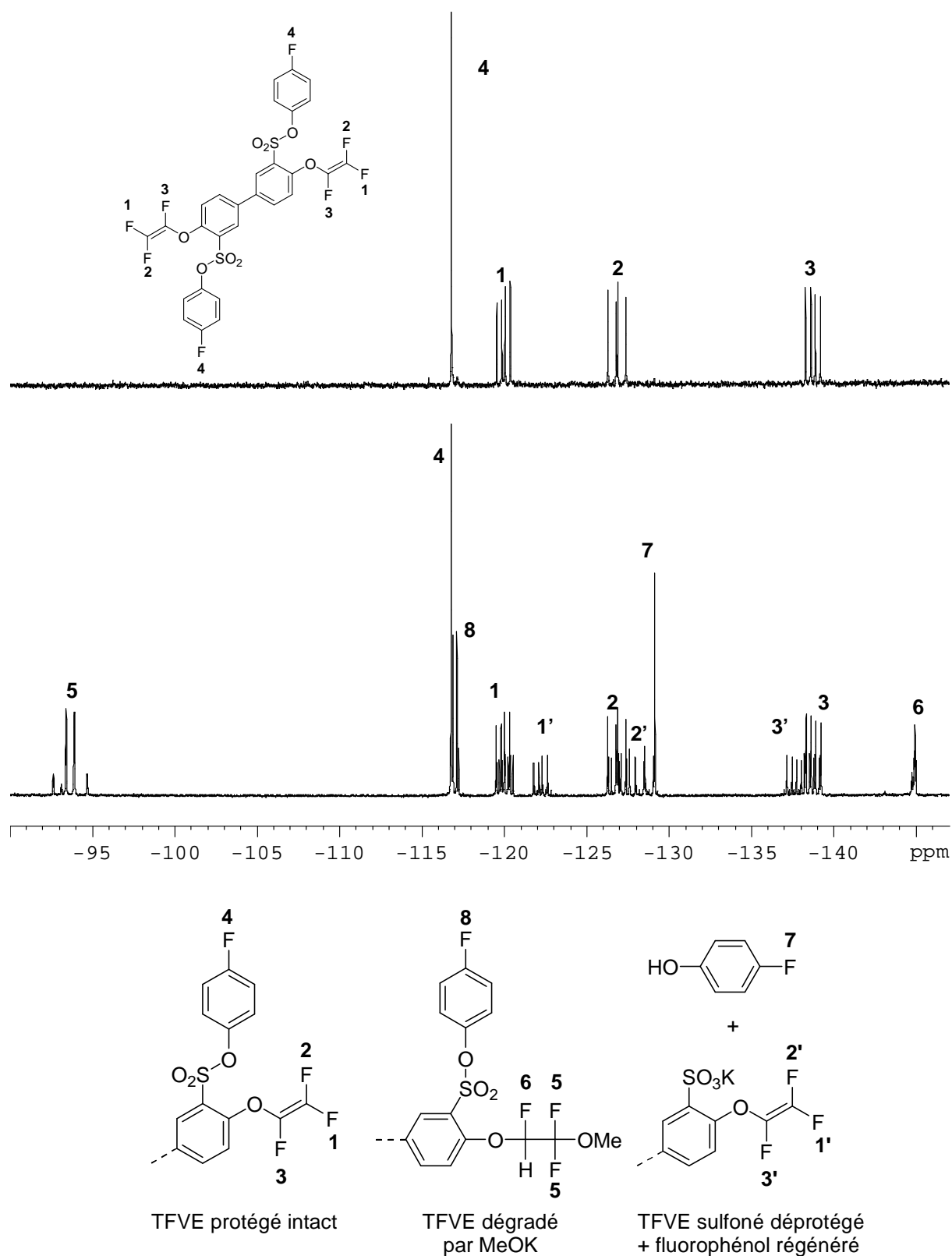


Figure 56. RMN  $^{19}\text{F}$  (MeOD) d'une tentative de déprotection par MeOK à  $-75^\circ\text{C}$ .

Etant donné d'une part, la haute stabilité thermique et chimique des fonctions esters sulfonique du fluorophénol et d'autre part la réactivité des fonctions TFVE dans les conditions

de déprotection, nous avons décidé d'utiliser le monomère fonctionnel protégé pour la polycondensation des monomères et de procéder ultérieurement à la déprotection des fonctions sulfoniques sur le substrat polymère.

## CONCLUSION

Dans cette première partie, la synthèse de monomères TFVE a été décrite. Ceux-ci sont les éléments constitutifs qui seront utilisés pour la suite de l'étude. Trois types de monomères ont été obtenus :

Quatre monomères bis-TFVE ont été synthétisés par voie conventionnelle. Deux d'entre eux seront utilisés lors de la formation de poly(perfluorocyclobutane)s, le 4,4'-bis(trifluorovinyloxy)biphényle (**15a**) et le 6F-TFVE (**15b**).

Deux monomères tris-TFVE ont été synthétisés. Une voie de synthèse originale, consistant à trimériser un précurseur mono-TFVE a été envisagée. Bien que le monomère tris-TFVE ait pu être isolé avec un haut degré de pureté, les difficultés associées à la synthèse de ce composé nous ont amené à considérer la synthèse d'un tris-TFVE par voie conventionnelle à partir d'un triphénol précurseur, voie qui sera retenue pour la suite de l'étude.

La synthèse d'un monomère bis-TFVE sulfoné s'est avérée particulièrement problématique. Les diverses approches permettant l'introduction de fonctions sulfoniques sur un bis-TFVE (sulfonation directe, utilisation d'organolithiens...) n'ont pas été concluantes. Au regard des résultats obtenus, il apparaît également que la formation de fonctions TFVE n'est pas compatible avec la présence de fonctions sulfoniques. Nous avons alors choisi de « masquer » les fonctions sulfoniques en fonctions ester sulfonique. La synthèse et la purification de différentes structures bis-TFVE comportant deux fonctions sulfoniques protégées a été mise au point et optimisée. La régénération des fonctions sulfoniques s'est avérée infructueuse. De fait, ces monomères seront polymérisés sous leur forme protégée, la régénération des fonctions conductrices protoniques sera effectuée sur le substrat polymère.

## REFERENCES

1. Rico, I. and Wakselman, C., Reactivity of the perhaloalkanes CF<sub>2</sub>BrX (X:Cl,Br) with nucleophiles. Part 5[1]. Condensation with potassium 2-allyl phenoxide ; evidence for difluorocarbene formation. *J. Fluorine Chem.*, **1982**. 20 p. 765-770.
2. Rico, I. and Wakselman, C., Condensation of 1,2-dibromotetrafluoroethane with various potassium thiophenoxides and phenoxides. *J. Fluorine Chem.*, **1982**. 20 p. 759-764.
3. Li, J., Qiao, J.X., Smith, D., Chen, B.-C., Salvati, M.E., Roberge, J.Y., and Balasubramanian, B.N., A practical synthesis of aryl tetrafluoroethyl ethers via the improved reaction of phenols with 1,2-dibromotetrafluoroethane. *Tetrahedron Lett.*, **2007**. 48 p. 7516-7519.
4. Clement, K.S., Ezzell, B.R., Babb, D.A., and Richey, W.F. **US patent 5,037,919** *Reactive compounds containing perfluorovinyl groups* **1991**. The Dow chemical Company
5. Babb, D.A., Polymers from the thermal ( $2\pi+2\pi$ ) cyclodimerisation of fluorinated olefins, in "Fluoropolymers I : Synthesis", H. e. al, Editor. **1999**, Plenum Press: New York. p. 25-50.
6. Huang, X., Wang, R., Zhao, P., Lu, G., Zhang, S., and Qing, F.-L., Synthesis and characterization of novel fluoropolymers containing sulfonyl and perfluorocyclobutyl units. *Polymer*, **2005**. 46 p. 7590-7597.
7. Chang, B.-J., Kim, D.J., Kim, J.H., Lee, S.-B., and Joo, H.J., Sulfonated poly(fluorene-co-sulfone)ether membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *J. Memb. Sci.*, **2008**. 325 p. 989-996.
8. Ghim, J., Lee, D.-S., Shin, B.G., Vak, D., Yi, D.K., Kim, M.-J., Shim, H.-S., Kim, J.-J., and Kim, D.-Y., Optical Properties of Perfluorocyclobutane Aryl Ether Polymers for Polymer Photonic Devices. *Macromolecules* **2004**. 37 p. 5724-5731.
9. Ghim, J., Shim, H.-S., Shin, B.G., Park, J.-H., Hwang, J.-T., Chun, C., Oh, S.-H., Kim, J.-J., and Kim, D.-Y., Isomer Structure-Optical Property Relationships for Naphthalene-Based Poly(perfluorocyclobutyl ether)s. *Macromolecules* **2005**. 38 p. 8278-8284.
10. Wlassics, I. and Tortelli, V., A general method for nearly reduction-free dehalogenations in a fluorinated biphasic system. *J. Fluorine Chem.*, **2008**. 129 p. 359-365.
11. Choi, W.-S. and Harris, F.W., Synthesis and polymerization of trifluorovinylether-terminated imide oligomers. I. *Polymer* **2000**. 41 p. 6213-6221.
12. Smith, D.W., Babb, D.A., Shah, H.V., Hoeglund, A., Traiphol, R., Perahia, D., Boone, H.W., Langhoff, C., and Radler, M., Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: versatile coatings materials. *J. Fluorine Chem.*, **2000**. 104 p. 109-117.
13. Clark Ligon, S., Krawiec, M., Kitaygorodskiy, A., and Smith, D.W., First separation and characterization of cis and trans 1,2-bisaryloxy perfluorocyclobutanes. *J. Fluorine Chem.*, **2003**. 123 p. 139-146.
14. Neilson, A.R., Budy, S.M., Ballato, J.M., and Smith, D.W., Jr., Mixed Chromophore Perfluorocyclobutyl (PFCB) Copolymers for Tailored Light Emission. *Macromolecules* **2007**. 40 p. 9378-9383.
15. Jin, J., Smith, D.W., Jr., Glasser, S., Perahia, D., Foulger, S.H., Ballato, J., Kang, S.W., and Kumar, S., Liquid Crystalline Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Polymers Containing Oligophenylene Mesogens. *Macromolecules* **2006**. 39 p. 4646-4649.

16. Lim, B., Nah, Y.-C., Hwang, J.-T., Ghim, J., Vak, D., Yun, J.-M., and Kim, D.-Y., Synthesis of novel arylamine containing perfluorocyclobutane and its electrochromic properties. *J. Mater. Chem.* , **2009**. 19 p. 2380-2385.
17. Lin, C.-Y., Chen, Y.-M., Chen, H.-F., Fang, F.-C., Lin, Y.-C., Hung, W.-Y., Wong, K.-T., Kwong, R.C., and Xia, S.C., Hole mobilities of thermally polymerized triaryldiamine derivatives and their application as hole-transport materials in organic light-emitting diodes (OLEDs). *Org. Electron.* , **2009**. 10 p. 181-188.
18. Ji, J., Narayan-Sarathy, S., Neilson, R.H., Oxley, J.D., Babb, D.A., Rondan, N.G., and Smith, D.W., Jr., [p-((Trifluorovinyl)oxy)phenyl]lithium: Formation, Synthetic Utility, and Theoretical Support for a Versatile New Reagent in Fluoropolymer Chemistry. *Organometallics* **1998**. 17 p. 783-785.
19. Jin, J., Smith, D.W., Jr., Topping, C.M., Suresh, S., Chen, S., Foulger, S.H., Rice, N., Nebo, J., and Mojazza, B.H., Synthesis and Characterization of Phenylphosphine Oxide Containing Perfluorocyclobutyl Aromatic Ether Polymers for Potential Space Applications. *Macromolecules*, **2003**. 36 p. 9000-9004.
20. Smith, D.W., Jr. and Babb, D.A., Perfluorocyclobutane Aromatic Polyethers. Synthesis and Characterization of New Siloxane-Containing Fluoropolymers. *Macromolecules*, **1996**. 29 p. 852-60.
21. Spraul, B.K., Suresh, S., Jin, J., and Smith, D.W., Jr., Synthesis and Electronic Factors in Thermal Cyclodimerization of Functionalized Aromatic Trifluorovinyl Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* , **2006**. 128 p. 7055-7064.
22. Qing, F.-l., Wang, R., Li, B., Zheng, X., and Meng, W.-D., Synthesis of 4,6-disubstituted pyrimidines via Suzuki and Kumada coupling reaction of 4,6-dichloropyrimidine. *J. Fluorine Chem.* , **2003**. 120 p. 21-24.
23. Ligon, S.C., Jr., Topping, C.M., Jin, J., Fallis, S., Irvin, J.A., Desmarteau, D.D., and Smith, D.W., Jr., Synthesis and thermal characterization of perfluorocyclobutyl (PFCB) polymers containing crown ether vertebrae. *Macromol. Chem. Phys.* , **2004**. 205 p. 801-805.
24. Jin, J., Topping, C.M., Suresh, S., Foulger, S.H., Rice, N., Mojazza, B.H., and Smith Jr, D.W., Synthesis and characterization of perfluorocyclobutyl (PFCB) polymers containing pendent phenylphosphine oxide. *Polymer*, **2005**. 46 p. 6923-6932.
25. Budy, S.M., Suresh, S., Spraul, B.K., and Smith, D.W., High-Temperature Chromophores and Perfluorocyclobutyl Copolymers for Electro-optic Applications. *J. Phys. Chem. C* **2008**. 112 p. 8099-8104.
26. Campbell, V.E., Paoprasert, P., Mykietyn, J.D., In, I., McGee, D.J., and Gopalan, P., Linear and branched fluoroazo-benzene chromophores with increased compatibility in semifluorinated polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , **2007**. 45 p. 3166-3177.
27. Wong, S., Ma, H., Jen, A.K.Y., Barto, R., and Frank, C.W., Perfluorocyclobutane-based polyester(arylene ether)s for applications in integrated optics. *Macromolecules* **2004**. 37 p. 5578-5585.
28. Ford, L.A., DesMarteau, D.D., and Smith Jr, D.W., Perfluorocyclobutyl (PFCB) aromatic polyethers: Synthesis and characterization of new sulfonimide containing monomers and fluoropolymers. *J. Fluorine Chem.*, **2005**. 126 p. 651-658.
29. Babb, D.A., Ezzell, B.R., Clement, K.S., Richey, W.F., and Kennedy, A.P., Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , **1993**. 31 p. 3465-77.
30. Kumar, M.S., Nelson, E.J., Chen, S., Ballato, J., Foulger, S.H., and Smith, D.W., Jr., Synthesis and polymerization of 1,1,1-tris(4-trifluorovinylphenoxy)-2,2,2-trifluoroethane. A new low loss optical polymer. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2001**. 42 p. 500-501.

31. Lim, B., Hwang, J.-T., Kim, J.Y., Ghim, J., Vak, D., Noh, Y.-Y., Lee, S.-H., Lee, K., Heeger, A.J., and Kim, D.-Y., Synthesis of a New Cross-Linkable Perfluorocyclobutane-Based Hole-Transport Material. *Org. Lett.*, **2006**. 8 p. 4703-4706.
32. Babb, D.A., Boone, H.W., Smith, D.W., Jr., and Rudolf, P.W., Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers. III. synthesis and thermal stability of a thermoset polymer containing triphenylphosphine oxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**. 69 p. 2005-2012.
33. Ghim, J., Baeg, K.-J., Noh, Y.-Y., Kang, S.-J., Jo, J., Kim, D.-Y., Cho, S., Yuen, J., Lee, K., and Heeger, A.J., Perfluorocyclobutane containing polymeric gate dielectric for organic thin film transistors with high on/off ratio. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**. 89 p. 202516/1-202516/3.
34. Wong, S., Ma, H., Jen, A.K.Y., Barto, R., and Frank, C.W., Highly Fluorinated Trifluorovinyl Aryl Ether Monomers and Perfluorocyclobutane Aromatic Ether Polymers for Optical Waveguide Applications. *Macromolecules* **2003**. 36 p. 8001-8007.
35. Cho, S.Y. and Allcock, H.R., Novel Highly Fluorinated Perfluorocyclobutane-Based Phosphazene Polymers for Photonic Applications. *Chem. Mater.*, **2007**. 19 p. 6338-6344.
36. Elmersy, S.S., Pelter, A., and Smith, K., The direct production of tri- and hexa-substituted benzenes from ketones under mild conditions. *Tetrahedron Lett.*, **1991**. 32 p. 4175-4176.
37. Souzy, R., Synthèse et caractérisation de membranes fluorées aromatiques pour piles à combustible. **2004**, Thèse effectuée à Université Montpellier II.
38. Kerres, J.A., Cui, W., and Reichle, S., New sulfonated engineering polymers via the metalatin route. I. Sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel® via metalation-sulfination-oxidation. *J. Polym. Sci.*, **1996**. 34 p. 2421-2438.
39. Kerres, J.A., Development of ionomer membranes for fuel cells. *J. Memb. Sci.*, **2001**. 185 p. 3-27.
40. Chen, S., Yin, Y., Kita, H., and Okamoto, K.-I., Synthesis and properties of sulfonated polyimides from homologousulfonated diamines bearing bis(aminophenoxyphenyl)sulfone. *J. Polym. Sci.*, **2007**. 45 p. 2797-2811.
41. Karlsson, L.E. and Jannasch, P., Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones. *J. Memb. Sci.*, **2004**. 230 p. 61-70.
42. Lafitte, B., Karlsson, L.E., and Jannasch, P., Sulfophenylation of Polysulfones for Proton-Conducting Fuel Cell Membranes. *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**. 23 p. 896-900.
43. Jannasch, P., Fuel Cell Membrane Materials by Chemical Grafting of Aromatic Main-Chain Polymers. *Fuel Cells*, **2005**. 5 p. 248-260.
44. Lafitte, B. and Jannasch, P., Proton-conducting aromatic polymers carrying hypersulfonated side chains for fuel cell applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**. 17 p. 2823-2834.
45. Souzy, R., Ameduri, B., Boutevin, B., Capron, P., Marsacq, D., and Gebel, G., Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on fluoropolymers incorporating perfluorovinyl ether sulfonic acids and Fluoroalkenes: Synthesis and characterization. *Fuel Cells* **2005**. 5 p. 383-397.
46. Boron Tribromide, in "*Handbook of reagent for organic synthesis*", A. J. Pearson and W. R. Roush, Editors, Activating agents and protecting groups, John Wiley and Sons. p. 62.
47. Smith Jr, D.W., Babb, D.A., Vernon Snelgrove, R., Townsend, P.H., and Martin, S.J., Polynaphtalene Networks from Bisphenols. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**. 120 p. 9078-9079.
48. Zhang, X., Han, J.-B., Li, P.-F., Ji, X., and Zhang, Z., Improved, highly efficient, and green synthesis of bromofluorenones and nitrofluorenones in water. *Synth. Commun.*, **2009**. 39 p. 3804-3815.

49. DesMarteau, D.D., Martin, C.W., Ford, L.A., and Xie, Y. **US patent 6,268,532** *Sulfonated perfluorovinyl functional monomers* **2001**. 3M Innovative Properties Compagny
50. Yadav, G.D. and Paranjape, P.M., Novelities of solid-liquid phase transfert catalysed synthesis of p-toluensulfonyl fluoride from p-toluenesulfonyl chloride. *J. Fluorine Chem.*, **2005**. 126 p. 289-295.
51. Suzuki, H., Kageyama, H., Yoshida, Y., and Kimura, Y., Tetraphenylphosphonium bromide-catalysed "Halex" fluorination of chloroaryl sulfonyl chlorides. *J. Fluorine Chem.*, **1991**. 55 p. 335-337.
52. Ichihara, J., Matsui, T., Hanafusa, T., and Ando, T., The combination of potassium fluoride and calcium fluoride : a useful heterogeneous fluorinating reagent. *J. Chem. Soc.*, **1986** p. 793-794.
53. Sandanayaka, V.P., Zask, A., Venkatesan, A.M., and Baker, J., An efficient method to prepare sulfonyl hydroxamic acid derivatives. *Tetrahedron Lett.*, **2001**. 42 p. 4605-4607.
54. Mouhtady, O., Gaspard-Iloughmane, H., Laporteri, A., and Le Roux, C., (R)-6,6'-Bis-(trifluoromethanesulfonyl)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl : a new ligand for asymmetric synthesis. *Tetrahedron Lett.*, **2006**. 47 p. 4125-4128.
55. Houlihan, F.M., Shugard, A., Gooden, R., and Reichmanis, E., Nitrobenzyl Ester Chemistry for Polymer Processes Involving Chemical Amplification. *Macromolecules*, **1988**. 21 p. 2001-2006.
56. Neenan, T.X., Houlihan, F.M., Reichmanis, E., Kometani, J.M., Bachman, B.J., and Thompson, L.F., Photo- and Thermochemistry of Select 2,6'Dinitrobenzyl Esters in Polymer Matrices : Studies Pertaining to Chemical Amplification and Imaging. *Macromolecules*, **1990**. 23 p. 145-150.
57. Houlihan, F.M., Neenan, T.X., Reichmanis, E., Kometani, J.M., and Chin, T., Design, Synthesis, Characterization, and Use of All-Organic Nonionic Photogenerators of Acid. *Chem. Mater.*, **1991**. 3 p. 462-471.
58. Andraos, J., Barclay, G.G., Medeiros, D.R., Baldovi, M.V., Scaiano, J.C., and Sinta, R., Model Studies on the Photochemistry of Phenolic Sulfonate Photoacid Generators. *Chem. Mater.*, **1998**. 10 p. 1694-1699.
59. Hanson, J.E., Reichmanis, E., Houlihan, F.M., and Neenan, T.X., Synthesis and Evaluation of Copolymers of (tert-Butoxycarbonyloxy)styrene and (2-Nitrobenzyl)styrene Sulfonates : Single-Component Chemically amplified Deep-UV Imaging Materials. *Chem. Mater.*, **1992**. 4 p. 837-842.
60. Mori, H., Kudo, E., Saito, Y., Onuma, A., and Morishima, M., RAFT Polymerization of vinyl Sulfonate Esters for the Controlled Synthesis of Poly(lithium vinyl sulfonate) and Sulfonated Block copolymers. *Macromolecules*, **2010**. 43 p. 7021-7032.
61. Miller, S.C., Profiling sulfonate Ester Stability : Identification of Complementary Protecting Groups for Sulfonates. *J. Org. Chem.*, **2010**. 75 p. 4632-4635.
62. Atkinson, R.F., Wingard, A.K., Halloran, D.J., Radzik, D.M., and Nash, J.J., Formation of Olefins via Pyrolysis of Sulfonate Esters. *J. Org. Chem.*, **1989**. 54.
63. Lee, S.-D., Takata, T., and Endo, T., Arenesulfonates as Non-Salt-Type Latent Thermal Initiators for Cationic Polymerization. *Macromolecules*, **1996**. 29 p. 3317.
64. Shirai, M., Kawaue, A., Okamura, H., and Tsunooka, M., Photo-cross-linkable Polymers Having Degradable Properties on Heating. *Chem. Mater.*, **2003**. 15 p. 4075.
65. Okamura, H., Takatori, Y., Tsunooka, M., and Shirai, M., Synthesis of random and block copolymers of styrene and styrenesulfonic acid with low polydispersity using nitroxide-mediated living radical polymerization technique. *Polymer*, **2002**. 43 p. 3155-3162.



66. Lienkamp, K., Schnell, I., Groehn, F., and Wegner, G., Polymérisation of Styrene Sulfonate Ethyl Ester by ATRP : Synthesis and Characterization of Macromonomers for Suzuki Polycondensation. *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**. 207 p. 2066-2073.
67. Chen, L., Hallinan, D.T., Elabd, Y.A., and Hillmyer, M.A., Highly Selective Polymer Electrolyte Membranes from Reactive Block Polymers. *Macromolecules*, **2009**. 42 p. 6075-6085.
68. Moody, J.D., Don, V., Smith Jr, D.W., and Iacono, S.T., Synthesis of internal fluorinated alkenes *via* facile aryloxylation of substituted phenols with aryl trifluorovinyl ethers. *Org. Biomol. Chem.*, **2011**. 9 p. 4842.
69. Chambers, R.D., in "*Synthetic Fluorine Chemistry*", G. A. Olah, R. D. Chambers, and G. K. S. Prakash, Editors. **1992**, John Wiley and Sons. p. 359-380.
70. Iacono, S.T., Budy, S.M., Ewald, D., and Smith, D.W., Jr., Facile preparation of fluorovinylene aryl ether telechelic polymers with dual functionality for thermal chain extension and tandem crosslinking. *Chem. Commun.* , **2006** p. 4844-4846.
71. Iacono, S.T. and Smith Jr, D.W. Kinetics of base-catalyzed semifluorinated arylenether polymerization. **2009**: *Polymer Preprints*.
72. Tackett, K.N., Iacono, S.T., and Smith Jr, D.W. Semifluorinated aryl ether network polymers. **2008**: *Polymer Preprints*.

---

## **CHAPITRE 3**

# **SYNTHESE DE PFCB LINEAIRES**

---



<b>I.</b>	<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>141</b>
<b>I.1.</b>	<b>GENERALITES.....</b>	<b>141</b>
<b>I.2.</b>	<b>REACTIVITE DES FONCTIONS TFVE, FORMATION DES CYCLES HEXAFLUOROCYCLOBUTANE .....</b>	<b>143</b>
<b>I.3.</b>	<b>MODE DE SYNTHESE DE POLY(PERFLUOROCYCLOBUTANE)S .....</b>	<b>144</b>
I.3.1.	A PARTIR DE MONOMERES CONTENANT LE MOTIF HEXAFLUOROCYCLOBUTANE .....	145
I.3.2.	PAR CYCLODIMERISATION $2\pi + 2\pi$ DE MONOMERES BIS-TFVE .....	147
<b>I.4.</b>	<b>ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA POLYMERISATION ET DES STRUCTURES OBTENUES .....</b>	<b>147</b>
I.4.1.	RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	147
I.4.2.	RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE).....	149
I.4.3.	RAMAN .....	149
<b>II.</b>	<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE PFCB LINEAIRES .....</b>	<b>150</b>
<b>II.1.</b>	<b>ETUDE DE LA POLYMERISATION DES MONOMERES PAR DSC.....</b>	<b>150</b>
II.1.1.	PHENOMENE DE FUSION .....	152
II.1.2.	REACTION DE POLYCONDENSATION.....	153
II.1.3.	TRANSITION VITREUSE .....	153
<b>II.2.</b>	<b>SYNTHESE DE POLYMERES PFCB LINEAIRES .....</b>	<b>154</b>
II.2.1.	PAR POLYMERISATION EN MASSE .....	154
II.2.2.	PAR POLYMERISATION DANS UN SOLVANT .....	155
<b>III.</b>	<b>SYNTHESE DE PFCB LINEAIRES SULFONES .....</b>	<b>158</b>
<b>III.1.</b>	<b>PAR POST-SULFONATION.....</b>	<b>158</b>
<b>III.2.</b>	<b>PAR COPOLYMERISATION DE MONOMERES SULFONES .....</b>	<b>162</b>
III.2.1.	ETUDE DE LA COPOLYMERISATION PAR DSC .....	164
III.2.2.	COPOLYMERISATION DES MONOMERES 4,4'-TFVE ET 4,4'-TFVE-SP .....	165
III.2.3.	ANALYSES THERMIQUES DES POLYMERES OBTENUS .....	172
III.2.4.	REGENERATION DES FONCTIONS SULFONIQUES .....	173
III.2.5.	ESSAI DE REGENERATION DES FONCTIONS SULFONIQUES SUR UN FILM DE POLYMERE.....	178
	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>179</b>
	<b>REFERENCES.....</b>	<b>180</b>



Ce troisième chapitre est destiné à l'étude de la polycondensation des monomères obtenus dans la partie précédente.

Après une courte étude bibliographique concernant les propriétés des polyaryléther-(perfluorocyclobutane)s (PFCB), leur mode de synthèse et d'analyse, le travail effectué sur l'homopolymérisation des monomères 4,4'-TFVE et 6F-TFVE sera exposé.

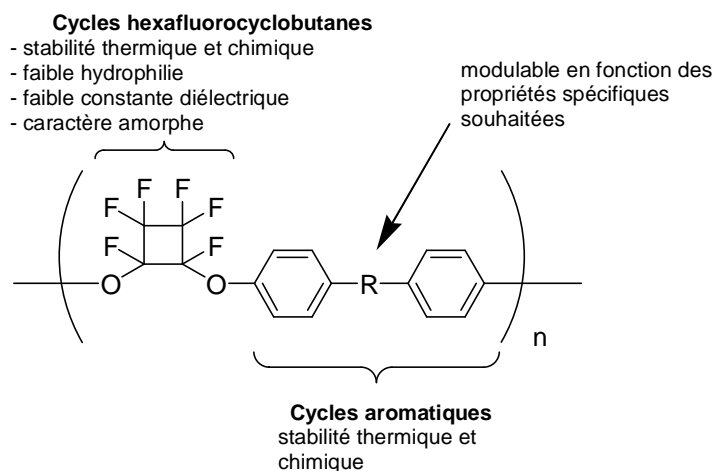
Dans un second temps, la synthèse de PFCB sulfoné par copolymérisation du monomère 4,4'-TFVE et du monomère bis-TFVE sulfoné protégé sous forme d'ester sulfonique (4,4'-TFVE-SP) sera décrite. Cette partie sera plus particulièrement consacrée à l'optimisation des conditions opératoires permettant l'incorporation de ce monomère, à la régénération des fonctions sulfoniques, puis aux analyses des PFCB sulfonés ainsi synthétisés.

## **I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I.1. Généralités**

Les polyaryléther perfluorocyclobutanes (PFCB) sont des polymères dont le développement est relativement récent. D'après les travaux précurseurs de Babb et al.[1], ces macromolécules ont été conçues dans le cadre de l'élaboration de matériaux hautes performances pour l'aérospatiale et l'électronique. En effet, depuis une cinquantaine d'années, ces domaines d'application ont généré de nombreuses recherches dans le but de synthétiser des matériaux qui possèdent à la fois une bonne résistance mécanique, une haute stabilité thermique et chimique et une bonne isolation électrique. La présence d'atomes de fluor sur les chaînes macromoléculaires permet à ces polymères de présenter ces deux dernières caractéristiques. Ainsi, la plupart des polymères perfluorés, comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE) synthétisé par DuPont en 1938, sont stables chimiquement et isolants électriques. Cependant, leurs propriétés mécaniques sont faibles et, du fait de leur haute cristallinité, leur mise en œuvre difficile[1, 2]. Les premières macromolécules contenant des motifs hexafluorocyclobutane ont été décrits en 1968 par DuPont[3]. Elles ont été synthétisées à partir de bis-TFVE à chaîne carbonée linéaire fluorée. Les PFCB aromatiques, quant à eux, sont apparus au début des années 90[1]. Ils possèdent d'une part des motifs éther aromatiques

et d'autre part des séquences perfluorocyclobutane (Figure 1), si bien qu'ils bénéficient des propriétés intrinsèques de ces deux types de structures.



**Figure 1. Structure générale de poly(arylether) perfluorocyclobutanes.**

La présence de groupements hexafluorocyclobutane offre à ces polymères des propriétés inhérentes aux polymères fluorés comme une faible constante diélectrique, une faible énergie de surface, une faible reprise en eau, une bonne stabilité thermique et résistance à l'oxydation ainsi qu'une excellente transparence. De plus, la structure et la stéréochimie des fonctions hexafluorocyclobutanes confèrent à ces polymères des propriétés particulières. Les PFCB linéaires sont généralement amorphes, contrairement à la plupart des polymères fluorés (PTFE). Solubles dans les solvants organiques classiques ( $\text{CHCl}_3$ , THF, DMSO, cyclopentanone, NMP, DMAc...), ils peuvent être mis en œuvre aisément.

D'autre part, suivant la nature des séquences aryl éther aromatiques, les températures de transition vitreuse de ces polymères peuvent être modulées sur une large gamme de températures (de 150 °C à 300 °C). La résistance thermique de ces matériaux est particulièrement élevée (les températures de décomposition reportées dans la littérature sont de l'ordre de 450-500 °C).

Etant donné leurs propriétés très particulières, la conception de structures PFCB originales et innovantes suscite actuellement un intérêt considérable, aussi bien dans le monde académique qu'industriel.

Des revues récentes[2, 4] donnent un aperçu des applications potentielles de ces matériaux en photonique[2, 4], pour l'élaboration de diodes électroluminescentes à polymère[2, 4], en électro-optique[2, 4, 5], formation de polymères cristaux liquides[2, 4], pour l'aérospatiale[2,

4], comme membranes de production d'hydrogène par l'électrolyse de dioxyde de soufre[6, 7] et en tant que polymères conducteurs protoniques pour une application en tant que membrane pour pile à combustible[2, 4].

## I.2. Réactivité des fonctions TFVE, formation des cycles hexafluorocyclobutane

Les groupes trifluorovinyléther ne polymérisent pas radicalairement avec un amorçage classique (AIBN, BPO...)[8]. En revanche, à partir de 150 °C, ces fonctions TFVE réagissent thermiquement selon une réaction de cycloaddition  $2\pi + 2\pi$  et conduisent à la formation de cycles hexafluorocyclobutane. La réaction de cyclisation d'alcènes fluorés a été mise en évidence par Lewis et al.[9] et est favorisée par la présence de substituants électrodonneurs telles les fonctions éther[10].

Le mécanisme présumé de la réaction implique la formation d'un intermédiaire biradicalaire stabilisé par la présence de groupements électrodonneurs (Figure 2).

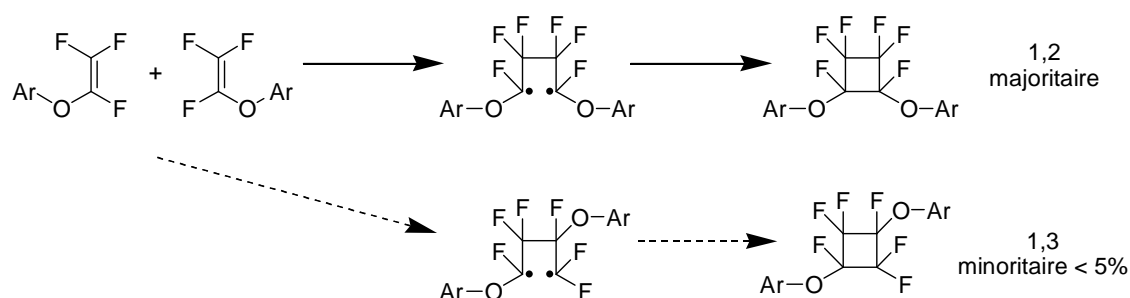


Figure 2. Cyclodimérisation thermique  $2\pi + 2\pi$  des fonctions TFVE aromatiques conduisant à la formation de cycles perfluorocyclobutane.

La détection et l'identification de ce type d'intermédiaire ont été réalisées par résonance paramagnétique électronique (RPE)[11].

La réaction est régiosélective : plus de 95 % des cycles formés le sont par une addition tête à tête des fonctions TFVE. Les hexafluorocyclobutanes obtenus sont donc majoritairement 1,2 disubstitués. L'effet électrodonneur de l'éther aromatique est responsable de cette régiosélectivité. La cyclisation n'est en revanche pas stéréosélective. Les stéréoisomères cis et trans sont obtenus en quantité quasi équivalente quel que soit le substituant aromatique utilisé[10, 12]. Les travaux de Clark Ligon et al.[13] ont par exemple permis d'isoler (par



[illegible]

Time (h)	Conversion (%) (a)	Conversion (%) (b)	Conversion (%) (c)
0	0	0	0
12	43	36	27
18	59	51	37
24	64	55	45
48	82	75	60

### I.3. Mode de synthèse de poly(perfluorocyclobutane)s

- par polymérisation de monomères contenant ce motif préformé
- par polycondensation de monomères bis-TFVE (formation des cyclobutanes par cycloaddition  $2\pi + 2\pi$  des fonctions TFVE)

### 1.3.1. A partir de monomères contenant le motif hexafluorocyclobutane

Une première méthode permettant de synthétiser des PFCB consiste à polymériser un (des) monomère(s) difonctionnel(s) qui comporte(nt) le cycle hexafluorocyclobutane préalablement formé.

A partir d'un précurseur monoTFVE (typiquement le 4-bromo-trifluorovinyléoxybenzène (**11**)), de tels monomères peuvent être préparés en deux étapes, soit par dimérisation / fonctionnalisation (voie 1), soit par fonctionnalisation / dimérisation (voie 2), comme représenté Figure 5.

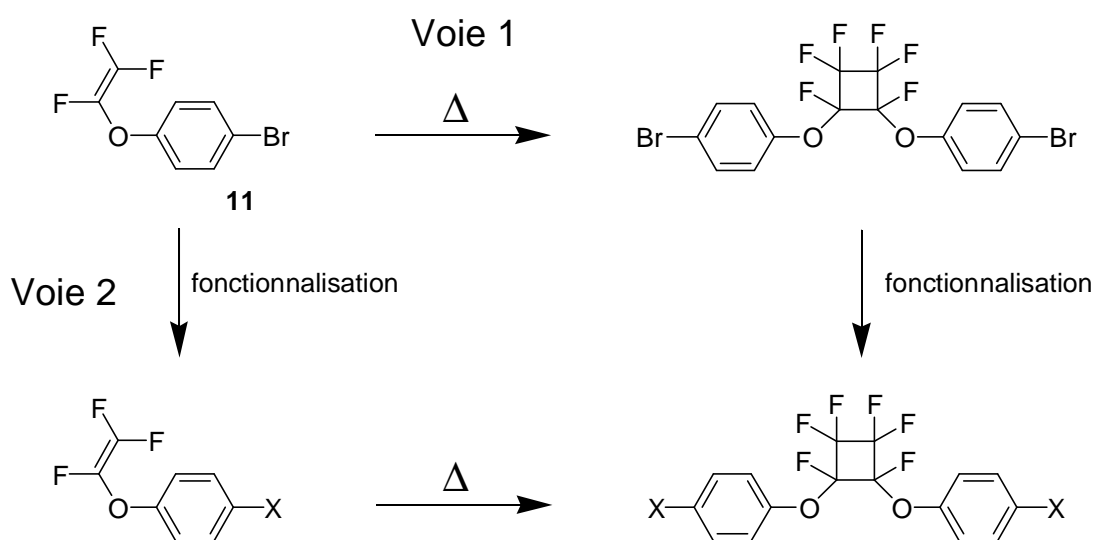
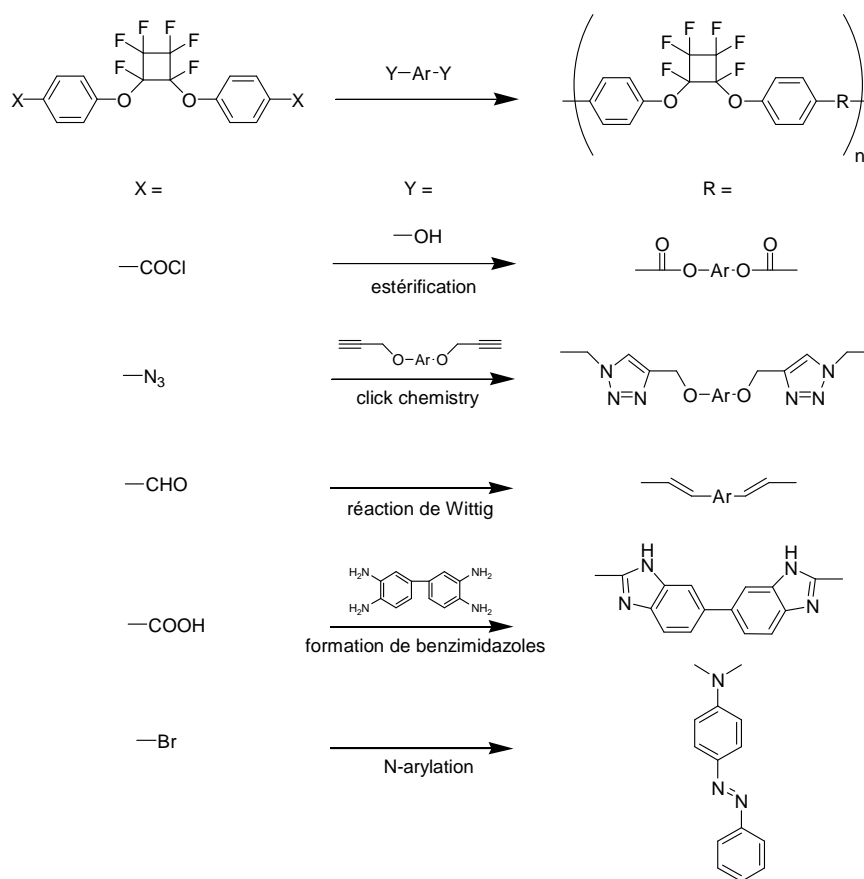


Figure 5. Synthèse de monomères contenant un motif hexafluorocyclobutane par deux voies de différentes[12].

Selon la nature chimique des fonctions réactives X présentes sur ces monomères, différents types de polycondensations peuvent être envisagés (estérification[14], réaction de click chemistry[15, 16], réaction de Wittig[17], formation de motifs benzimidazoles[18], N-arylation[19]...) (Figure 6).



**Figure 6. Synthèse de polymères PFCB à partir de monomères contenant le motif hexafluorocyclobutane.**

Le principal avantage de cette approche réside dans la grande variété de structures macromoléculaires qu'il est possible de synthétiser. D'une part, les nombreuses réactions de polymérisation envisageables (estérification, réaction de click chemistry, réaction de Wittig, etc.) permettent l'incorporation des groupes fonctionnels correspondants (ester, triazole, alcène, etc.). D'autre part, des comonomères de nature très variée peuvent être impliqués. La présence concomitante de motifs hexafluorocyclobutane et de ces diverses fonctions confère des propriétés spécifiques aux matériaux obtenus[17, 19].

Toutefois, cette approche n'a pas été retenue dans le cadre de cette étude car elle n'est pas compatible avec la formation de réseaux semi-interpénétrés.

### I.3.2. Par cyclodimérisation $2\pi + 2\pi$ de monomères bis-TFVE

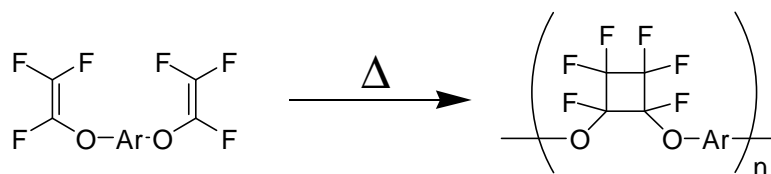


Figure 7. Réaction de synthèse des PFCB.

Une seconde méthode permettant de synthétiser des polymères contenant des motifs hexafluorocyclobutane consiste à condenser thermiquement des monomères bis-TFVE (Figure 7).

La réaction de polymérisation des précurseurs bis-TFVE peut être mise en évidence par DSC, à partir de 150 °C par la présence d'un large pic exotherme.

Selon la réaction décrite précédemment, les cycles hexafluorocyclobutane se font majoritairement par une addition tête à tête (la proportion en cycles 1,3 disubstitués obtenus par une addition tête à queue dépend de la nature aromatique du monomère mais est toujours inférieure à 5 %)[1, 11]. La réaction de cyclodimérisation ne nécessite pas d'amorceur et ne s'accompagne pas de sous produits. La polymérisation peut se faire en masse[20-28] ou en solvant (diphényl éther[29], THF[30], mésitylène[31, 32], benzonitrile[33], NMP[34]).

La cinétique de la réaction dépend de la température et du substrat, notamment de la nature des groupements (électrodonneurs ou électroattracteurs) sur le noyau benzénique. La température et le temps de polymérisation sont deux paramètres essentiels qui permettent de contrôler les masses molaires des PFCB synthétisés.

## I.4. Analyse et caractérisation de la polymérisation et des structures obtenues

### I.4.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN du fluor est un outil de choix pour suivre l'avancement de la polymérisation de groupes TFVE. Les signaux caractéristiques des fonctions TFVE à - 119, - 125 et - 134 ppm

disparaissent au profit de signaux multiples relatifs à la formation des cycles hexafluorocyclobutane (cis et trans) apparaissant entre -127 ppm et -133 ppm (Figure 8)[23].

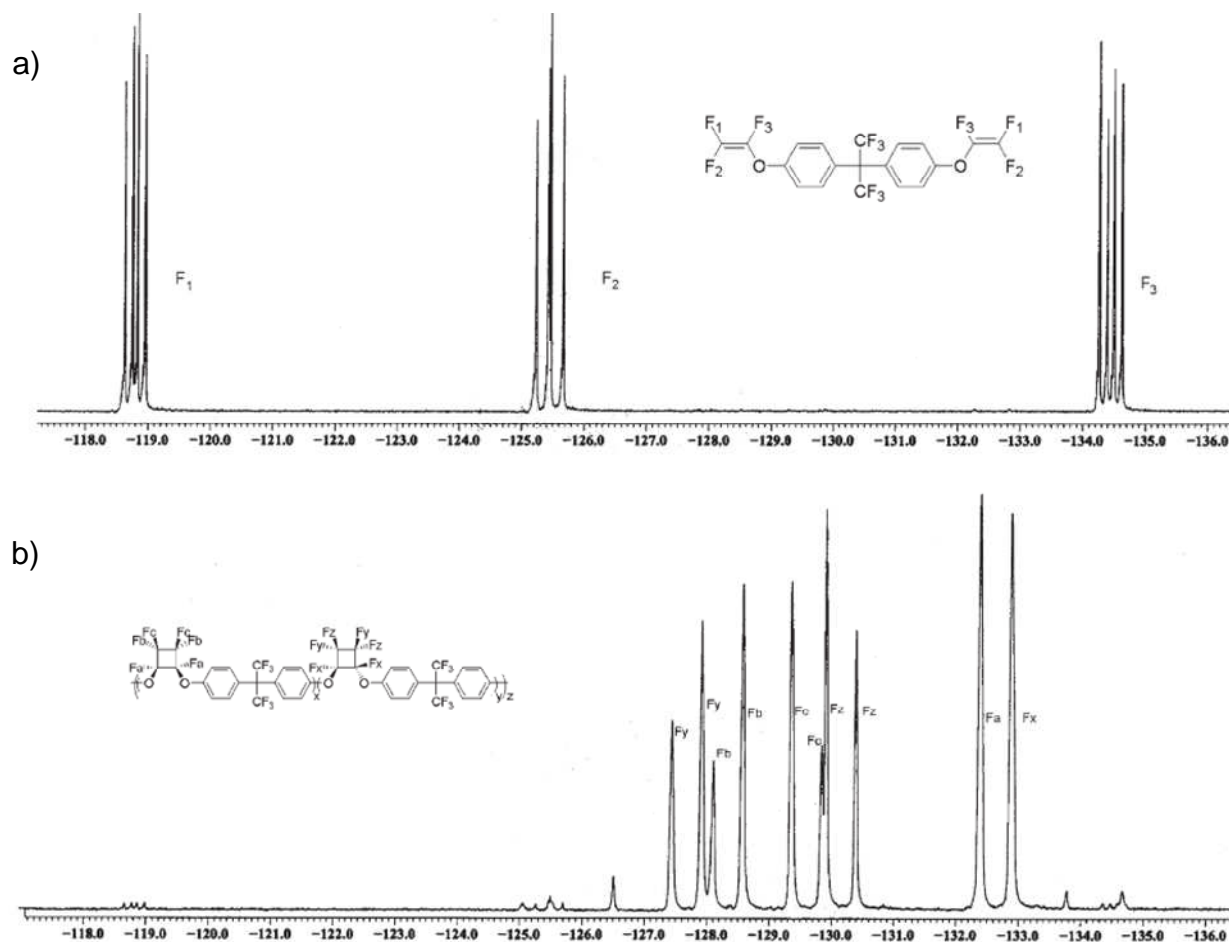


Figure 8. Caractérisations par RMN  $^{19}\text{F}$  : a) du 6F-TFVE (15b); b) du PFCB correspondant[23].

Smith et al.[23] ont ainsi pu évaluer la proportion de chaque motif diastéréoisomère à l'aide des spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  (48% d'isomère cis et 52% d'isomère trans).

Au cours de la polymérisation, si le chauffage est interrompu, les groupements TFVE n'ayant pas réagi gardent leur intégrité. De fait, une analyse quantitative par RMN du fluor permet de déterminer le taux d'avancement de la polymérisation. De plus, la masse molaire moyenne du polymère formé peut également être déterminée par dosage des extrémités de chaînes[24, 27]. Cette méthode permet de caractériser la masse molaire moyenne des polymères synthétisés après divers traitements thermiques d'une heure à 180°C, à 195°C et à 210°C, du 4-4'-TFVE. Des macromolécules de masses molaires 3462 g.mol $^{-1}$ , 5017 g.mol $^{-1}$  et 6924 g.mol $^{-1}$  sont respectivement obtenues[11].

### I.4.2. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Etant donné que la réaction de polymérisation implique des espèces radicalaires, Misfud et al.[11] l'ont étudiée par RPE, une technique d'analyse permettant d'identifier et de quantifier, entre autres, les substances paramagnétiques. Ils ont ainsi pu observer l'effet de la température du milieu réactionnel sur la cinétique de la réaction. La présence d'un signal résiduel après une heure à 195 °C suggère que la réaction n'est pas terminée alors qu'un traitement thermique d'une heure à 210 °C semble plus efficace (Figure 9).

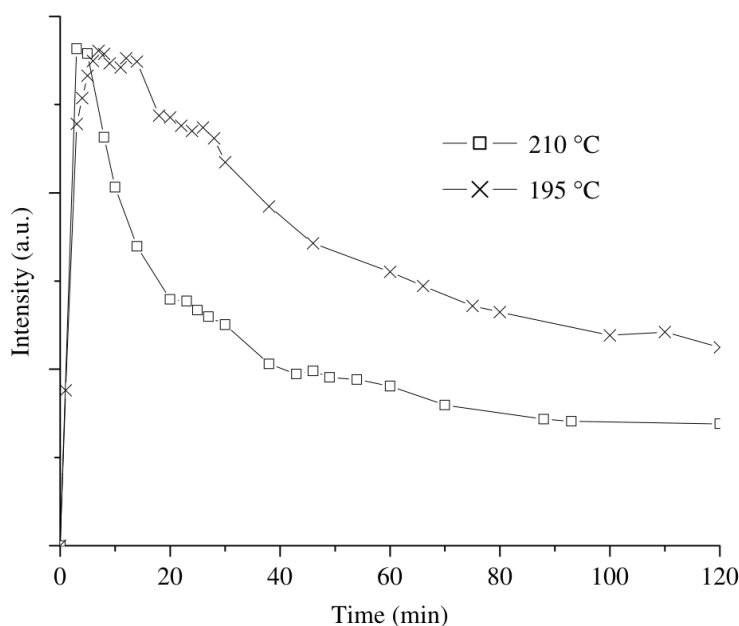


Figure 9. Suivi de la polymérisation du 4,4'-TFVE (15a) par RPE à 195 °C et à 210 °C[11].

### I.4.3. Raman

Les bandes caractéristiques des fluoroalcènes ayant une intensité relativement faible, la spectroscopie infra-rouge n'est pas une technique de caractérisation adaptée pour suivre l'avancement de la polymérisation des TFVE. En revanche, la spectroscopie Raman permet d'étudier l'évolution de différents systèmes en suivant la diminution du pic à 1831 cm<sup>-1</sup>, caractéristique des fonctions TFVE (Figure 10). Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait que les analyses sont éventuellement effectuées sur des échantillons à l'état solide, ce qui permet de caractériser l'avancement de la réaction lors de l'élaboration de réseaux réticulés (Figure 11). Ainsi, Cheatham et al.[35] ont établi l'influence de la température sur la cinétique de la réaction de polycondensation d'un monomère tris-trifluorovinyléther.

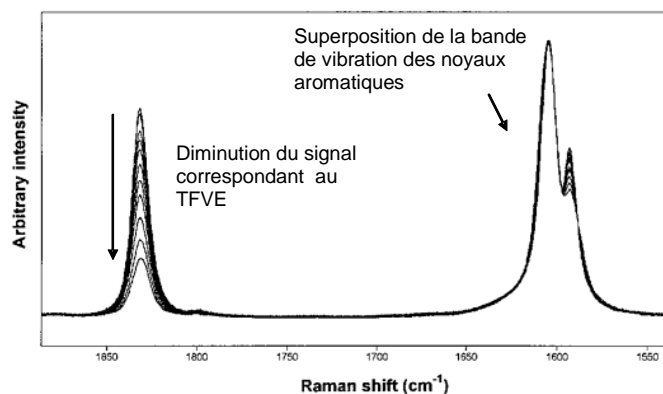


Figure 10. Suivi du taux de conversion des tris(trifluorovinylphénoxy)éthane (30) par mise en évidence de la diminution du pic caractéristique des fonctions TFVE à  $1831\text{ cm}^{-1}$  [35].

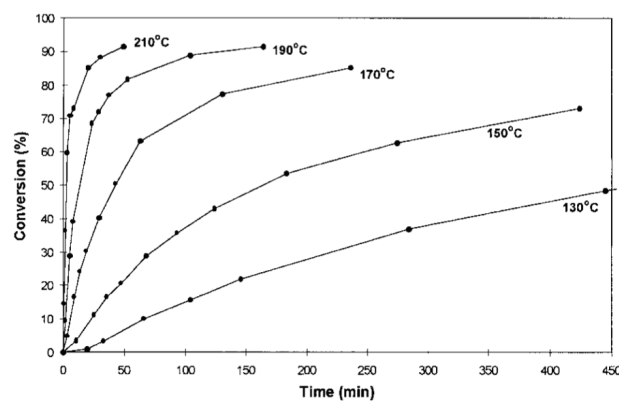


Figure 11. Conversions des fonctions TFVE déterminée par spectrométrie Raman du tris-(trifluorovinylphénoxy)éthane (30) en fonction du temps à différentes températures.

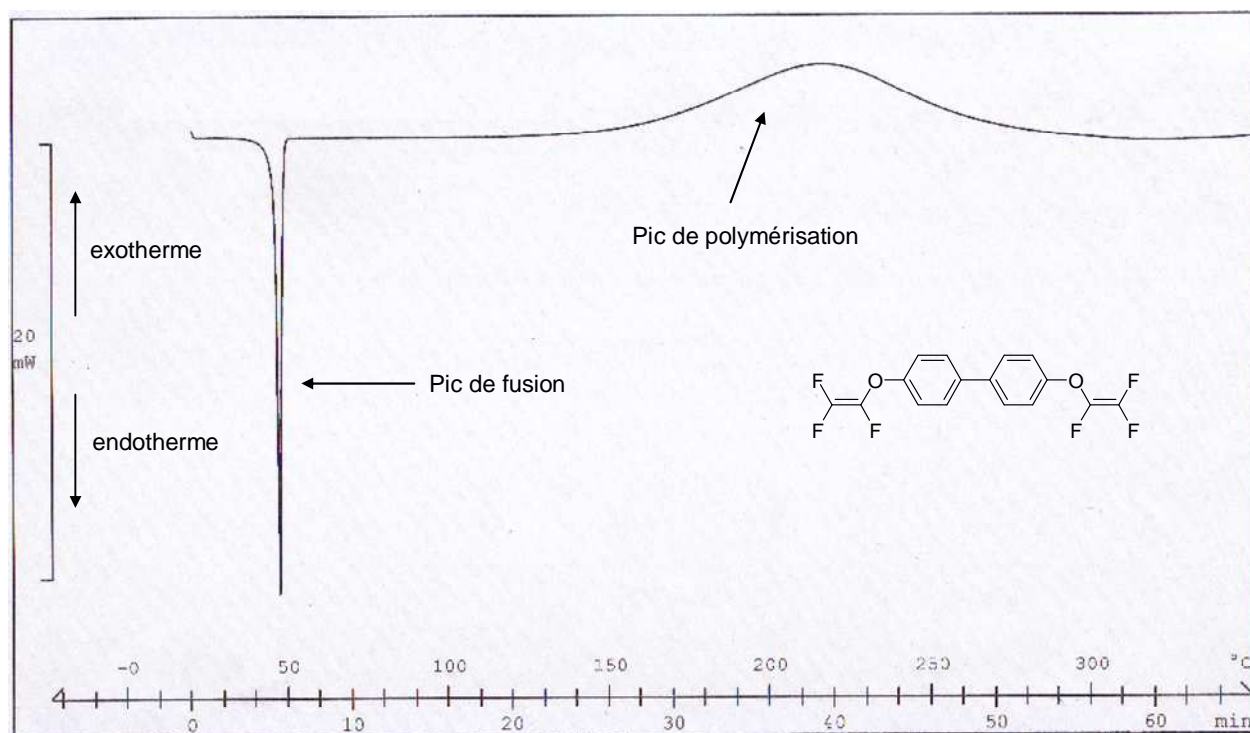
Les différentes études menées à l'aide de techniques de caractérisation variées montrent que des températures de réaction importantes sont nécessaires pour atteindre un taux de conversion élevé.

## II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PFCB LINÉAIRES

### II.1. Étude de la polymérisation des monomères par DSC

Une étude préliminaire des monomères bis-TFVE décrits dans le chapitre précédent a tout d'abord été réalisée par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) de façon à analyser leur comportement thermique (détermination de la température de fusion ( $T_f$ ), de la température de début de polymérisation ( $T_{pol}$ ), enthalpie de polymérisation ( $\Delta H^\circ$ )...).

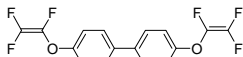
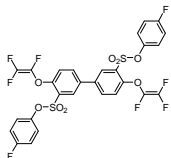
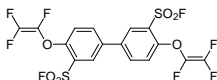
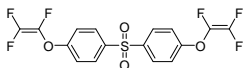
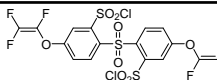
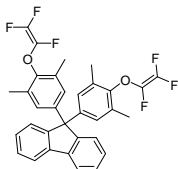
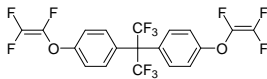
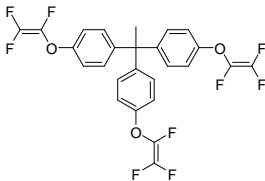
La courbe de DSC du monomère 4,4'-TFVE est représentée en Figure 12 à titre d'exemple (les autres sont disponibles en annexe).



**Figure 12. DSC du monomère 4,4'-TFVE. Mise en évidence de la fusion et de la polymérisation.**

Les différentes valeurs caractéristiques expérimentales des monomères analysés sont répertoriées dans le Tableau 1.



Monomère	Structure	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>pol</sub> (°C)	ΔH (kJ.mol <sup>-1</sup> ) pour une fonction	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>g</sub> littérature (°C)
4,4'-TFVE		46	160	- 168,8	136	165
4,4'-TFVE-SP (sulfoné protégé)		133	201	- 96,4	129	-
4,4'-TFVE-SO <sub>2</sub> F		157	195	- 104,8	-	-
BisS-TFVE		71	173	- 128	157	150 - 166
Bis S-TFVE-S (sulfoné)		93	180	-202,5	148	-
Cardo-TFVE		141	168	- 168,2	212	228
6F-TFVE		liquide	176	- 177	100	120 (T <sub>f</sub> = 200)
Tri-TFVE (trifonctionnel)		liquide	165	- 168,2		

**Tableau 1. Récapitulatif des températures de fusion (T<sub>f</sub>), de début de polymérisation (T<sub>pol</sub>) et enthalpies de cyclisation (ΔH° en kJ.mol<sup>-1</sup> calculées pour une cyclisation) des différents monomères TFVE obtenues par DSC, ainsi que des T<sub>g</sub> des polymères obtenus à partir de ceux-ci.**

### II.1.1. Phénomène de fusion

A l'exception du 6F-TFVE qui est liquide, les monomères bis-TFVE obtenus sont solides à température ambiante. L'analyse a tout d'abord permis de déterminer la température de fusion de ces monomères. Celle-ci est caractérisée par un pic endotherme (Figure 12). La largeur très fine des différents pics de fusion observés confirme la grande pureté des monomères synthétisés. Les résultats de ces analyses (Tableau 1) montrent que sur des substrats similaires, l'introduction de fonctions SO<sub>2</sub>X (avec X = F, Cl ou un groupe protecteur) élève le point de fusion du monomère.

### II.1.2. Réaction de polycondensation

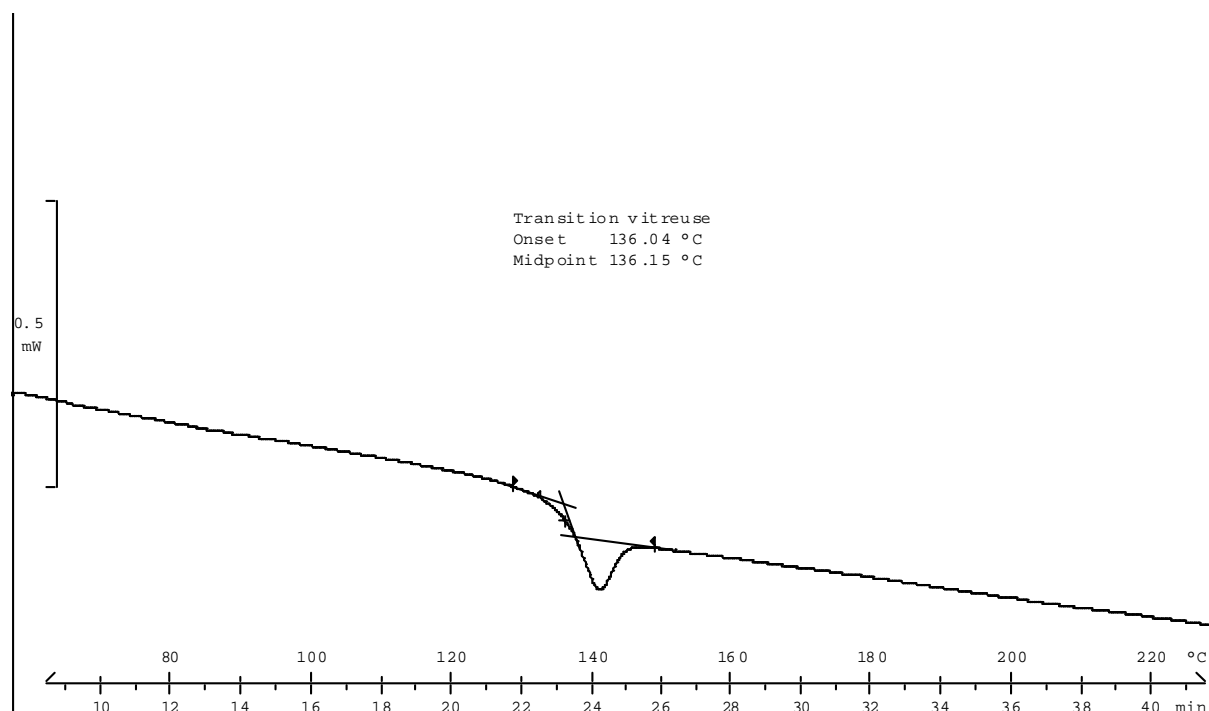
La réaction de cyclisation des fonctions TFVE est caractérisée par un pic exothermique (Figure 12). Le signal observé permet de déterminer les températures de début de polymérisation des monomères. Celles-ci sont élevées et s'étendent sur une gamme de température allant de 160 °C à 201 °C (Tableau 1). D'après les valeurs obtenues, il semble que la présence de fonctions sulfoniques diminue la réactivité d'un monomère (température de polymérisation plus élevée des monomères 4,4'-TFVE-SP, 4,4'-TFVE-SO<sub>2</sub>F et bisS-TFVE-S). Dans certains cas (Cardo-TFVE et 4,4'-TFVE-SO<sub>2</sub>F), le pic de polymérisation succède directement à celui correspondant à la fusion, indiquant ainsi que les deux phénomènes sont directement liés. Il n'est donc pas impossible que ces deux monomères puissent homopolymériser à une température plus basse quand ils sont solubilisés.

L'intégration des pics de polymérisation permet le calcul des enthalpies molaires de cyclisation et confirme que des groupements électrodonneurs stabilisent davantage les cyclobutanes formés que des groupements électroattracteurs. En effet, plus l'enthalpie est négative, plus la réaction permet d'obtenir un produit stable, et les valeurs calculées vérifient la relation suivante :

$$\begin{aligned} &\Delta H_{\text{cyclisation molaire}}(4,4'\text{-TFVE}) \\ &\approx \\ &\Delta H_{\text{cyclisation molaire}}(\text{Cardo-TFVE}) \left\langle \Delta H_{\text{cyclisation molaire}}(\text{bisS-TFVE}) \right. \\ &\approx \\ &\Delta H_{\text{cyclisation molaire}}(\text{Tri-TFVE}) \end{aligned}$$

### II.1.3. Transition vitreuse

Après refroidissement des échantillons, une seconde montée en température permet de déterminer les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères formés lors du 1<sup>er</sup> passage. Les  $T_g$  des PFCB, caractérisées par une diminution du flux de chaleur (Figure 13), sont comprises entre 100 et 212 °C (Tableau 1).



**Figure 13.** DSC de la seconde montée en température du monomère 4,4'-TFVE (après polymérisation), mise en évidence de la  $T_g$ .

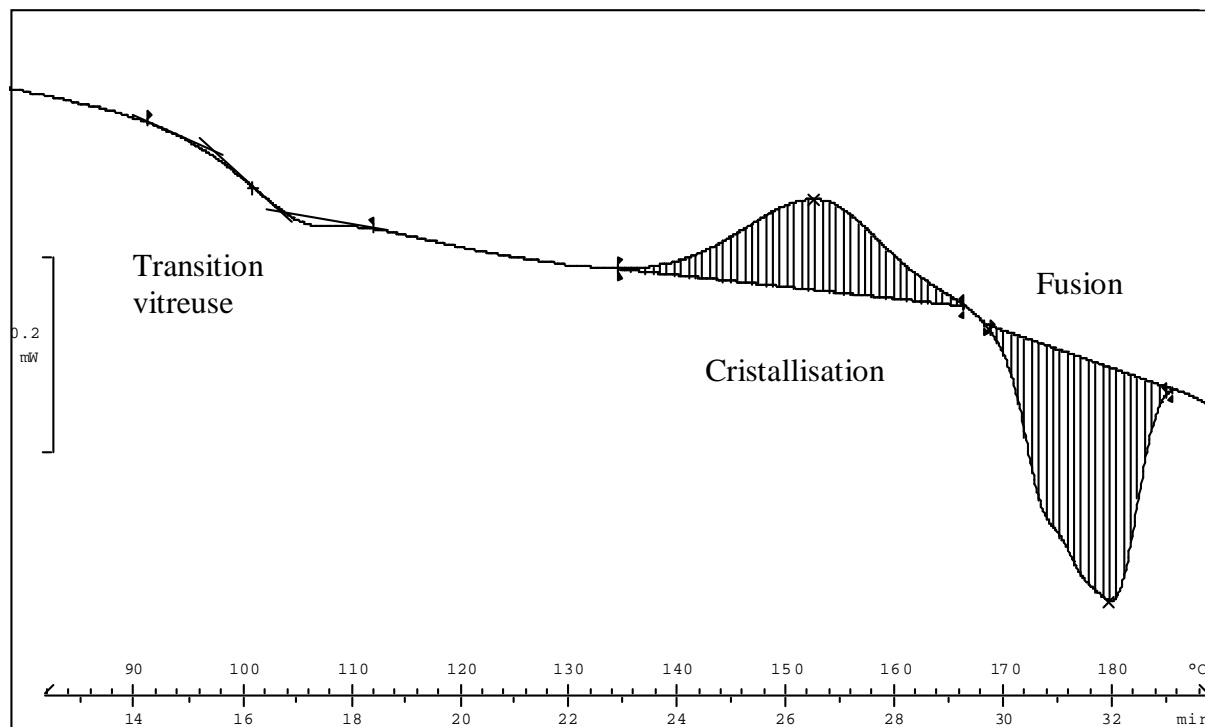
A l'exception du bisS-PFCB, les  $T_g$  observées sont inférieures à celles décrites dans la littérature. En effet, l'analyse se fait sur les polymères formés in situ lors de la première montée en température de l'analyse thermique par DSC. Il est probable que dans ces conditions, la réaction de polymérisation soit incomplète.

## II.2. Synthèse de polymère PFCB linéaires

Un réacteur tubulaire a été spécialement conçu pour permettre la polymérisation de quelques centaines de milligrammes de réactifs par un chauffage du milieu réactionnel à haute température (supérieure à 250 °C).

### II.2.1. Par polymérisation en masse

Les premiers essais de polymérisation du 4,4'-TFVE et du 6F-TFVE ont été réalisés en masse. Sur la base des travaux décrits dans la littérature et des DSC réalisées, les polymérisations ont été effectuées 30 minutes à 180 °C puis 2h30 à 220 °C. Le comportement thermique des polymères obtenus est analysé par DSC.



**Figure 14. DSC du PFCB-6F : observation d'une  $T_g$ , d'une cristallisation puis d'une fusion.**

Comme évoqué par Smith et al.[23], le 6F-PFCB synthétisé présente des propriétés semi-cristallines avec notamment une fusion à 185 °C (Figure 14). En revanche, le 4,4'-PFCB est amorphe. Les  $T_g$  des polymères obtenus sont légèrement inférieures à celles mentionnées dans la littérature (la  $T_g$  du 4,4'-PFCB est de 139 °C, celle du 6F-PFCB de 105 °C), ce qui suggère que les macromolécules synthétisées ont des masses molaires limitées. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les membranes obtenues par coulée évaporation de ces polymères présentent une faible tenue mécanique. De plus, la présence de fonctions TFVE résiduelles sur l'analyse RMN  $^{19}\text{F}$  du polymère confirme une polymérisation incomplète. Ces résultats suggèrent que ces conditions expérimentales ne sont pas adaptées à l'obtention de chaînes macromoléculaires de hautes masses.

### ***II.2.2. Par polymérisation dans un solvant***

Afin d'optimiser les conditions opératoires et d'obtenir des polymères de hautes masses molaires, d'autres polymérisations ont été réalisées en solution (50 % dans la NMP à 200 °C).

L'évolution de la réaction a été suivie par RMN du fluor (Figure 15). Après disparition totale des signaux caractéristiques des fonctions TFVE, la solution de polymère a été mise en œuvre par coulée évaporation et un cycle thermique adapté (12 heures à 180 °C puis 2 heures à 220 °C) a permis d'obtenir une membrane polymère d'environ 80 µm ayant une bonne cohésion mécanique.

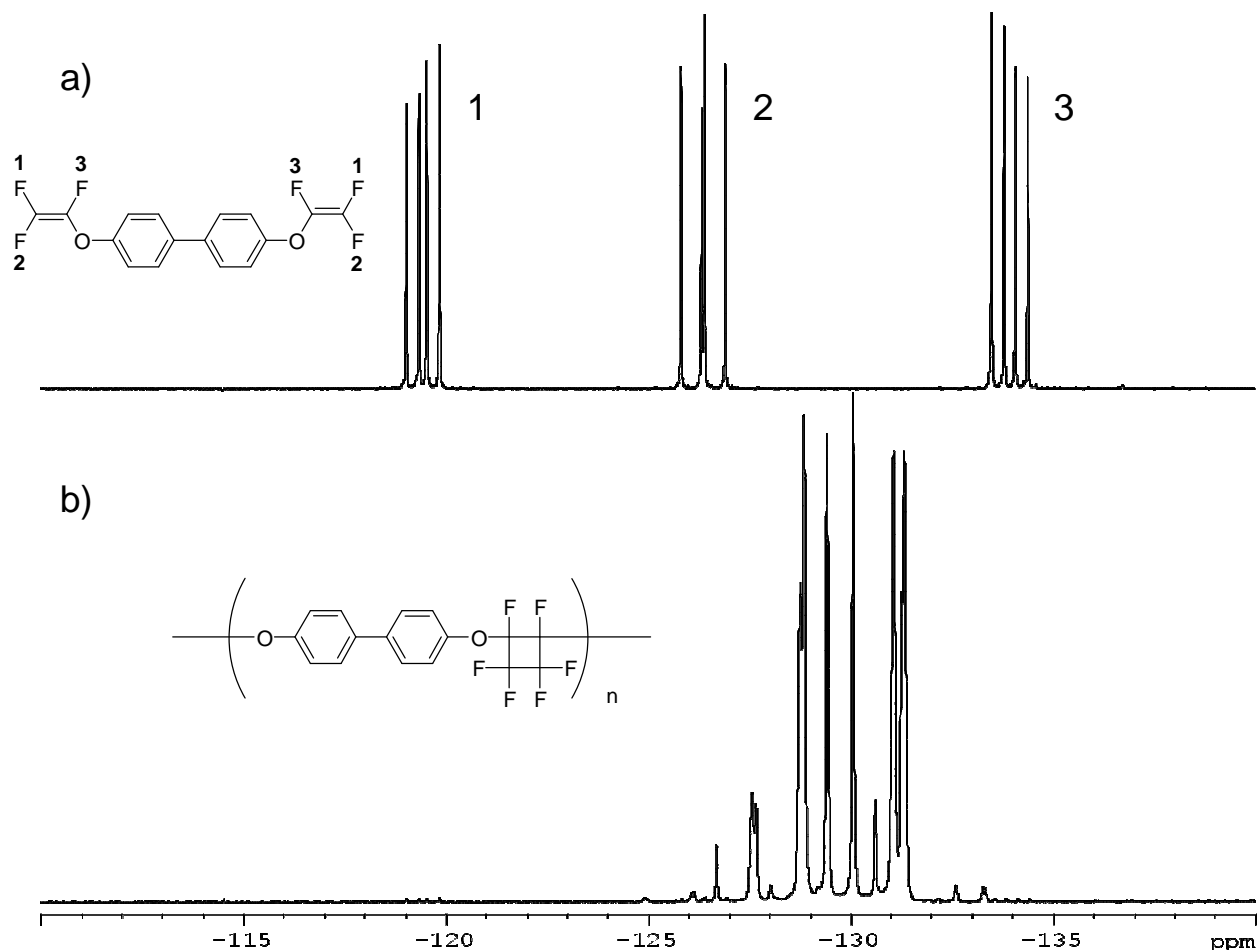


Figure 15. Superposition des spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ) : (a) monomère 4,4'-TFVE, (b) polymère correspondant.

La transition vitreuse de ce polymère a été mesurée par DSC (Figure 16) (141 °C) et estimée par TMA (analyse thermomécanique) (Figure 17) (146 °C).

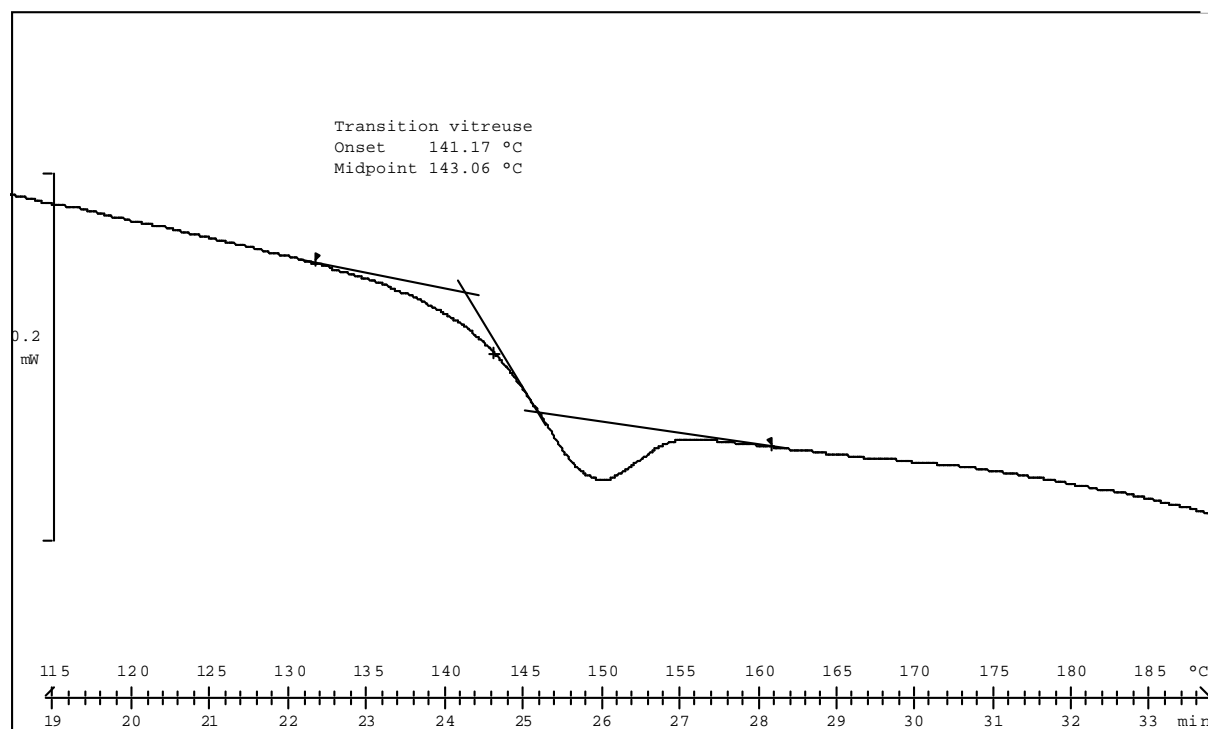


Figure 16. DSC du polymère linéaire 4,4'-PFCB, mise en évidence de la  $T_g$  à 141 °C.

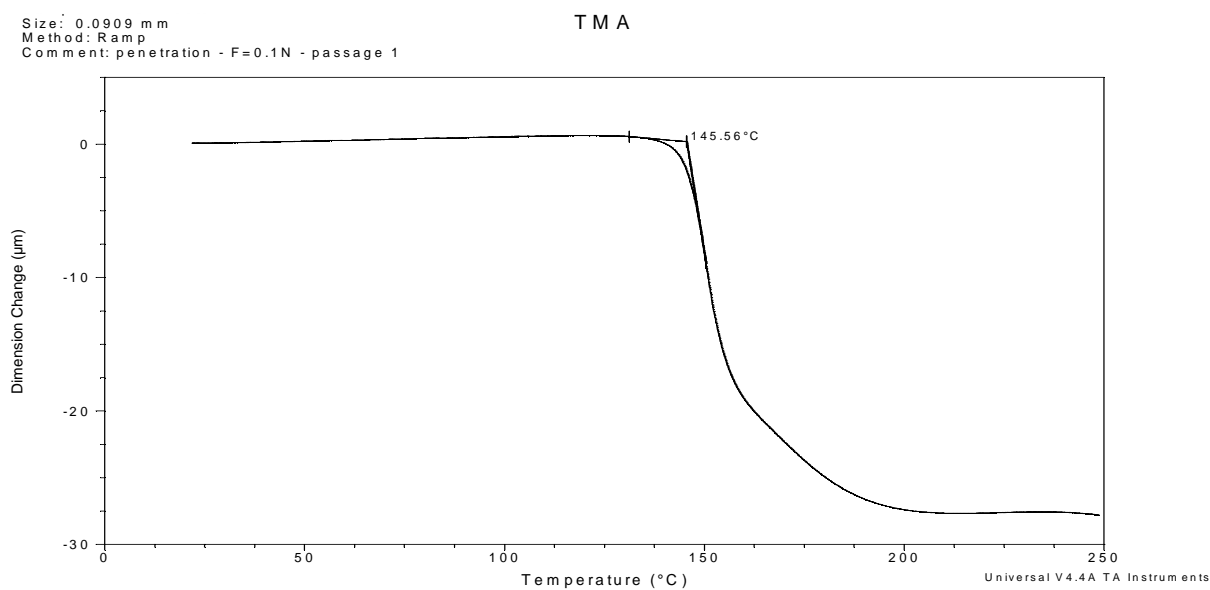


Figure 17. TMA du polymère linéaire 4,4'-PFCB, présence d'une température de relaxation mécanique à 146 °C.

### III. SYNTHÈSE DE PFCB LINÉAIRES SULFONES

#### III.1. Par post-sulfonation

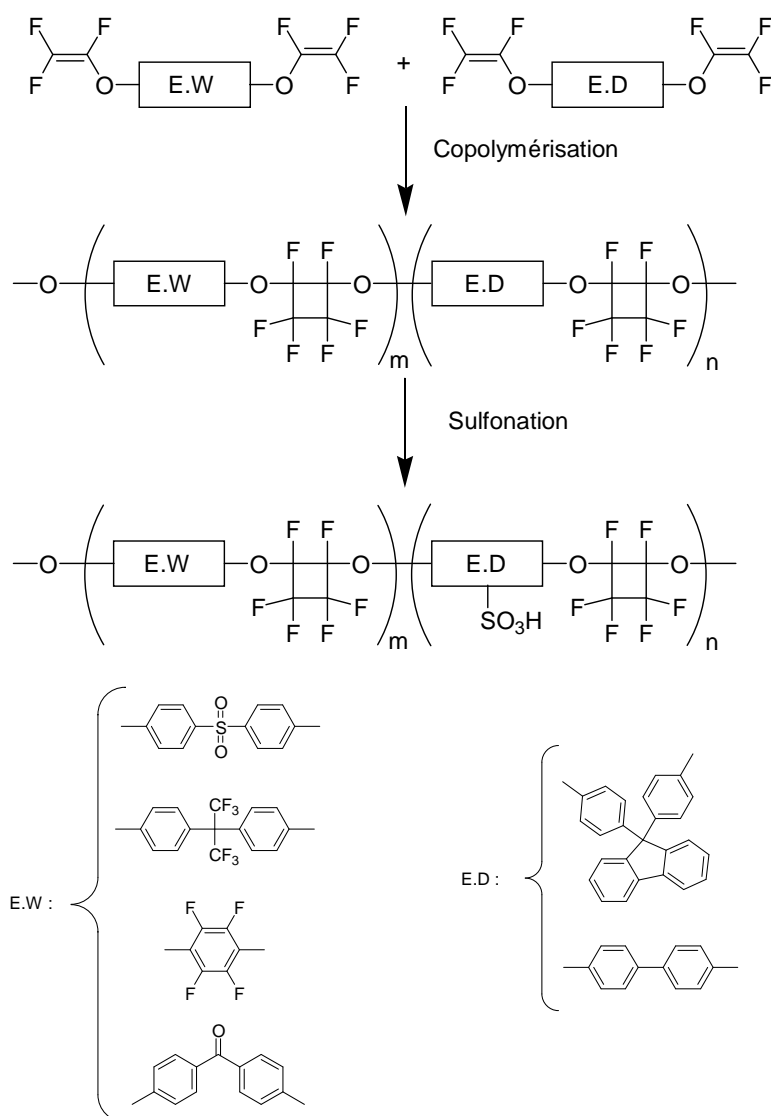
A notre connaissance, il existe à ce jour très peu de travaux décrits dans la littérature concernant la synthèse de PFCB sulfonés. L'essentiel est publié sous forme de brevets déposés par General Motors et LG Chemical.

La méthode généralement décrite consiste à introduire les fonctions sulfoniques sur un PFCB préalablement synthétisé par post-sulfonation. Différents agents de sulfonation peuvent être utilisés (oléum[36-38], acide chlorosulfonique[34, 37, 39-41]).

Deux inconvénients majeurs limitent cette stratégie de synthèse :

1. Le taux de sulfonation final du polymère dépend de nombreux paramètres (nature de l'agent sulfonant, concentration des espèces, température, temps de réaction...)
2. L'incorporation des fonctions sulfoniques se fait de façon aléatoire le long de la chaîne macromoléculaire.

De fait, la structure finale du matériau est relativement difficile à contrôler. Pour pallier ce problème et parvenir à un meilleur contrôle de la réaction de sulfonation, différents auteurs ont cherché à optimiser la structure des PFCB précurseurs. Dans cette perspective, des monomères bis-TFVE de natures différentes sont copolymérisés, conduisant à des motifs PFCB de structures variables (Figure 18). Un soin particulier est porté à incorporer des monomères présentant une densité électronique élevée (c'est à dire comportant des groupes électrodonneurs notés ED) et qui possèdent donc des sites réactionnels favorisant une réaction de substitution électrophile telle que la sulfonation. Par ailleurs, l'incorporation de monomères possédant des groupes chimiques ayant un fort effet électroattracteur (EW) est destinée à désactiver la sulfonation sur ces motifs.



**Figure 18. Synthèse de PFCB sulfonés par post-sulfonation régiosélective d'un copolymère linéaire.**

Suivant cette stratégie, il est possible d'obtenir une sulfonation sélective des motifs comportant des cycles aromatiques ayant les densités électroniques les plus fortes et donc de contrôler le taux de fonctions sulfoniques introduites. Ainsi Kim et al.[42] ont étudié la sulfonation de précurseurs PFCB synthétisés à partir du 9,9-bis-(4-trifluorovinylphénoxy)-fluorène et du bis-S-TFVE (Figure 19).



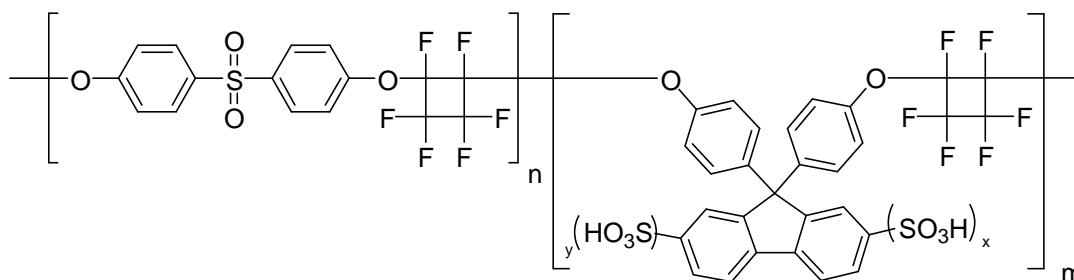


Figure 19. PFCB sulfoné obtenu par post-sulfonation sélective d'un copolymère.

De façon similaire, Park et al.[7, 43] réalisent la sulfonation sélective de motifs biphényles (par l'acide chlorosulfonique), les cycles aromatiques des séquences "6F" légèrement désactivés par des groupes hexafluoroisopropylidène n'étant pas affectés par la réaction de sulfonation dans ces conditions (Figure 20).

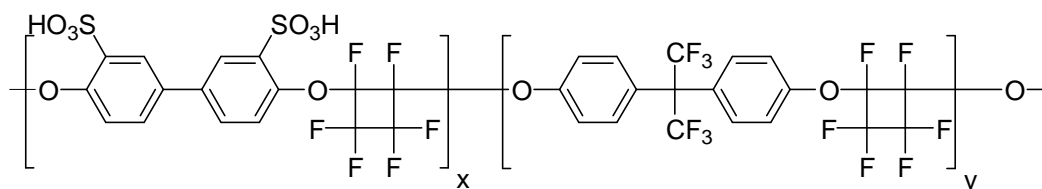


Figure 20. Obtention d'un copolymère PFCB linéaire à sulfonation sélective.

Les deux derniers polymères décrits (Figure 19 et Figure 20) ont été synthétisés en copolymérisant simultanément les deux monomères bis-TFVE. La répartition des différents motifs du PFCB ainsi synthétisés est alors aléatoire et dépend du rapport de réactivité des monomères. On parle de polymères "statistiques" (Figure 21(1)).

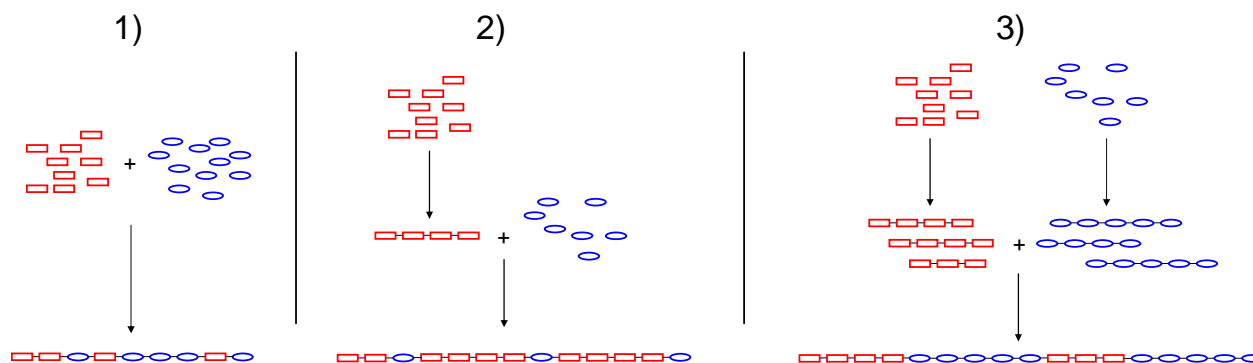
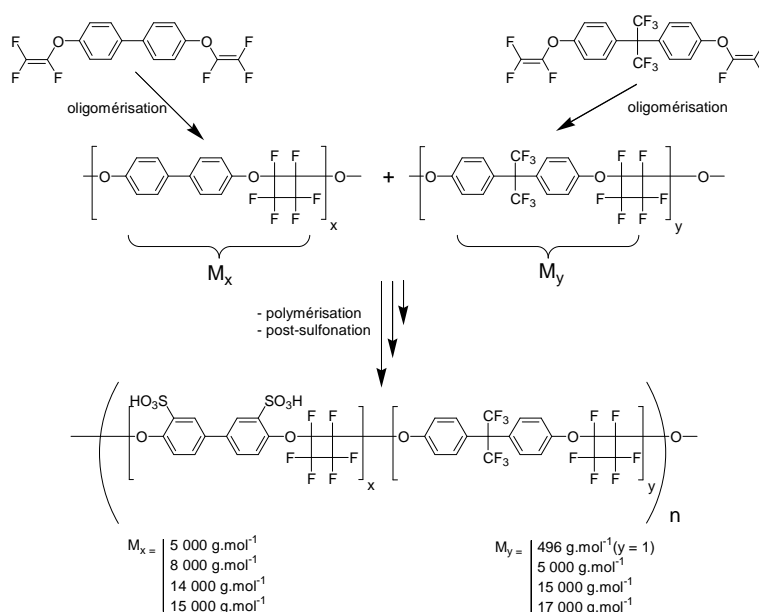


Figure 21. Différentes méthodes de synthèse de copolymère : 1) copolymérisation "statistique", 2 et 3) formation de copolymères séquencés : 2) par ajouts successifs des comonomères; 3) par oligomérisation des différents monomères puis polymérisation.

A partir des mêmes monomères, il est possible d'accéder à des architectures

macromoléculaires différentes en modifiant simplement le protocole de polymérisation. Ainsi lorsque la réaction de polymérisation est effectuée en plusieurs étapes (ajout successif (Figure 21(2)) ou prépolymérisation indépendante des comonomères (Figure 21(3))), la formation de structures séquencées peut être favorisée. Ces deux méthodes de synthèse conduisent à l'élaboration de structures "à blocs". Après sulfonation, les polymères obtenus contiennent des séquences hydrophiles et de séquences hydrophobes, dont les tailles respectives peuvent être simplement modulées lors de la polymérisation. Ce type de structure est particulièrement intéressant dans la mesure où la présence de ségrégations de phase (générées par les séquences hydrophiles / hydrophobes plus ou moins longues) est connue pour induire des morphologies spécifiques dans les membranes formées à partir de ces polymères et permet généralement d'atteindre des conductivités protoniques élevées.

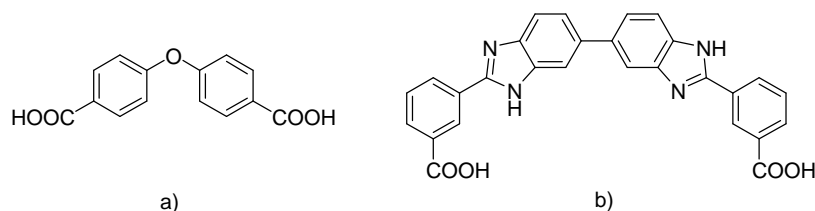
Les travaux réalisés dans ce domaine par General Motors[37, 38, 41], LG Chemical[34] et Park et al.[6, 7, 43, 44] ont permis de développer et étudier des copolymères ayant la structure représentée Figure 22 et dont la CEI varie de 0,8 à 2,5  $\text{méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Figure 22. Synthèse d'un copolymère à blocs sulfoné.**

Selon cette stratégie, Park et al. mentionnent des conductivités de  $106,9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $80^\circ \text{C}$  et à humidité relative de 100 % [7]. Toutefois le gonflement de ces membranes s'avère excessif et incompatible avec une utilisation en pile à combustible. Afin de limiter ce gonflement, Park et al. proposent de réticuler le polymère par un traitement de post-réticulation en présence de 4,4'-oxydi(benzoïc acid) (Figure 23-a) [7] ou d'un benzimidazole portant des fonctions acides

carboxyliques (Figure 23-b)[44].



**Figure 23. Agents de réticulation des PFCB sulfonés synthétisés.**

La stabilité dimensionnelle et la réduction considérable des gonflements observés ne se fait pas au détriment des conductivités protoniques qui restent élevées (282,8 mS.cm<sup>-1</sup> à 80 °C et à humidité relative de 100 %).

Afin d'obtenir des PFCB sulfonés, des brevets plus récents mentionnent une post-modification de polymères (ou oligomères) PFCB précurseurs. Selon la nature du PFCB utilisé, plusieurs types de réactions sont utilisés : des bromations suivies de couplages de Ullmann[45-47], des réactions d'acylation permettant une addition postérieure d'une molécule sulfonée par substitution nucléophile[47] ou encore la métallation qui permet d'ajouter la 1,3-propanesultone[47]. Là encore, les modifications effectuées sur le polymère sont régiosélectives. La copolymérisation de monomères TFVE de natures différentes permet alors d'obtenir, par cette stratégie, des polymères dont le taux de fonctions sulfoniques peut être modulable en fonction de la proportion des différents comonomères utilisés.

### III.2. Par copolymérisation de monomères sulfonés

Comme mentionné dans le chapitre précédent, probablement à cause des difficultés de synthèses rencontrées, il existe à ce jour peu de travaux décrivant la synthèse de monomères contenant à la fois des fonctions TFVE et des fonctions sulfoniques. L'utilisation de tels monomères pour la synthèse de PFCB sulfonés est encore plus rare et, à notre connaissance, seuls trois brevets[34, 48, 49] le mentionnent. Maier et al.[48] synthétisent les bis-TFVE à partir du précurseur fluoroalkylé sulfoné sous forme sel de potassium (SO<sub>3</sub>K) et ces monomères sont ensuite copolymérisés. DesMarteau[49] et Shin[34] décrivent la synthèse de bis-TFVE sulfonés sous forme SO<sub>2</sub>X (avec X = F ou Cl). Les monomères obtenus sont oligomérisés ( $\overline{M}_n$  de l'ordre de 3 000 g.mol<sup>-1</sup>) pour la synthèse de copolymères à blocs.

Toutefois, extrêmement peu de détails expérimentaux (rendement de réaction, caractérisation physico-chimique,...) sont reportés.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de synthétiser des PFCB par copolymérisation d'un monomère bis-TFVE contenant des fonctions sulfoniques masquées sous forme d'ester sulfonique (Figure 24).

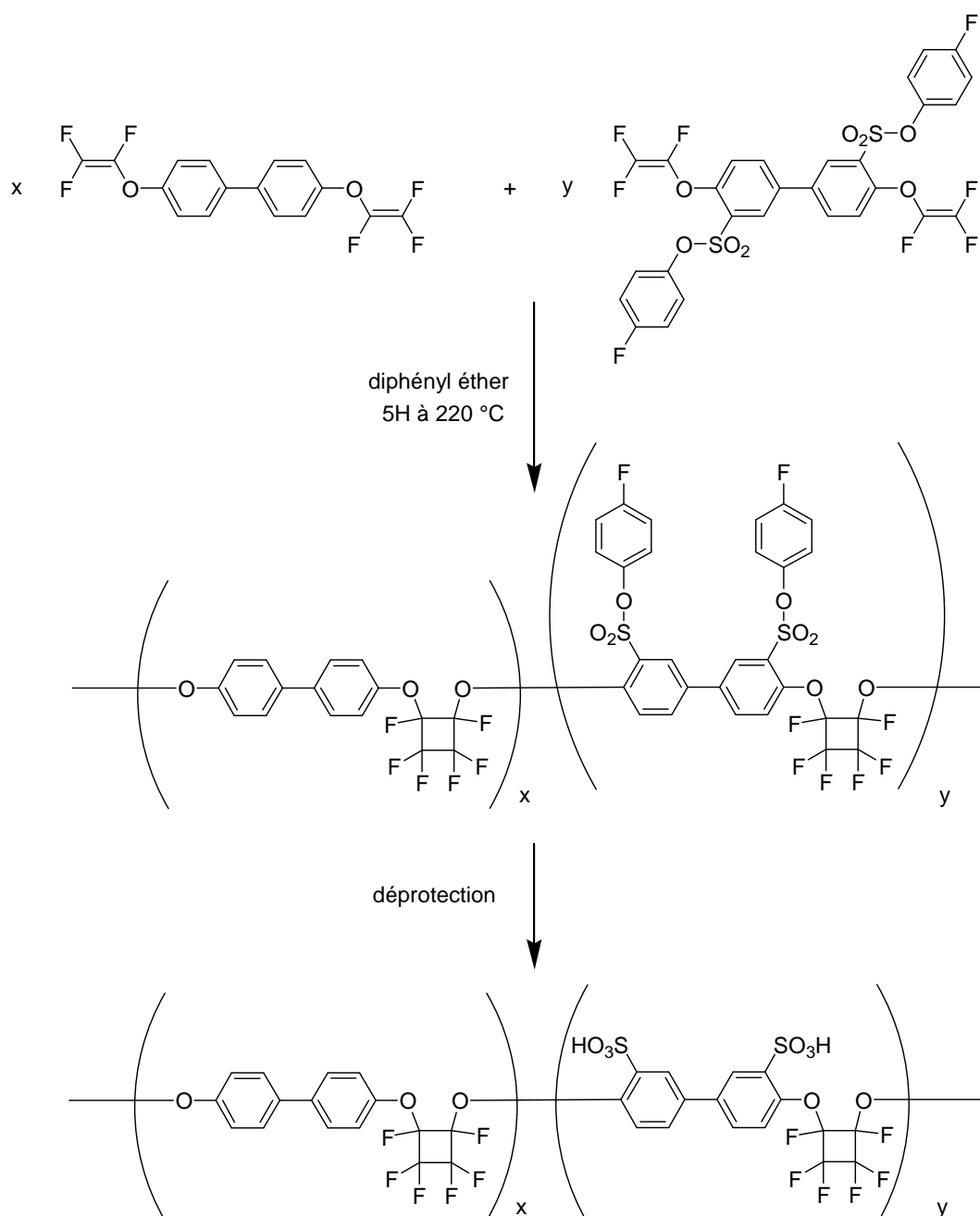


Figure 24. Synthèse de PFCB sulfoné par copolymérisation d'un monomère non sulfoné (le 4,4'-TFVE) et d'un monomère sulfoné (le 4,4'-TFVE-SP).

### III.2.1. Etude de la copolymérisation par DSC

Un mélange intime des deux monomères sous forme solide (84% 4,4'-TFVE et 16% de 4,4'-TFVE-SP) est analysé par DSC. La superposition des spectres des monomères seuls et de ce mélange est reportée Figure 25. La DSC du mélange ne permet de distinguer qu'un seul pic de fusion. Celui-ci correspond à la fusion du monomère non sulfoné. Elle se produit à une température légèrement supérieure à celle du monomère pur (47,2 °C pour le mélange au lieu de 45,6 °C pour le monomère pur) et entraîne simultanément la dissolution du monomère sulfoné protégé. Une fois fondu, le monomère non sulfoné joue le rôle de solvant pour le monomère sulfoné. Un seul pic de polymérisation est observé vers 140 °C. Cela signifie que le monomère sulfoné protégé qui homopolymérise à 188 °C est susceptible de copolymériser à plus basse température.

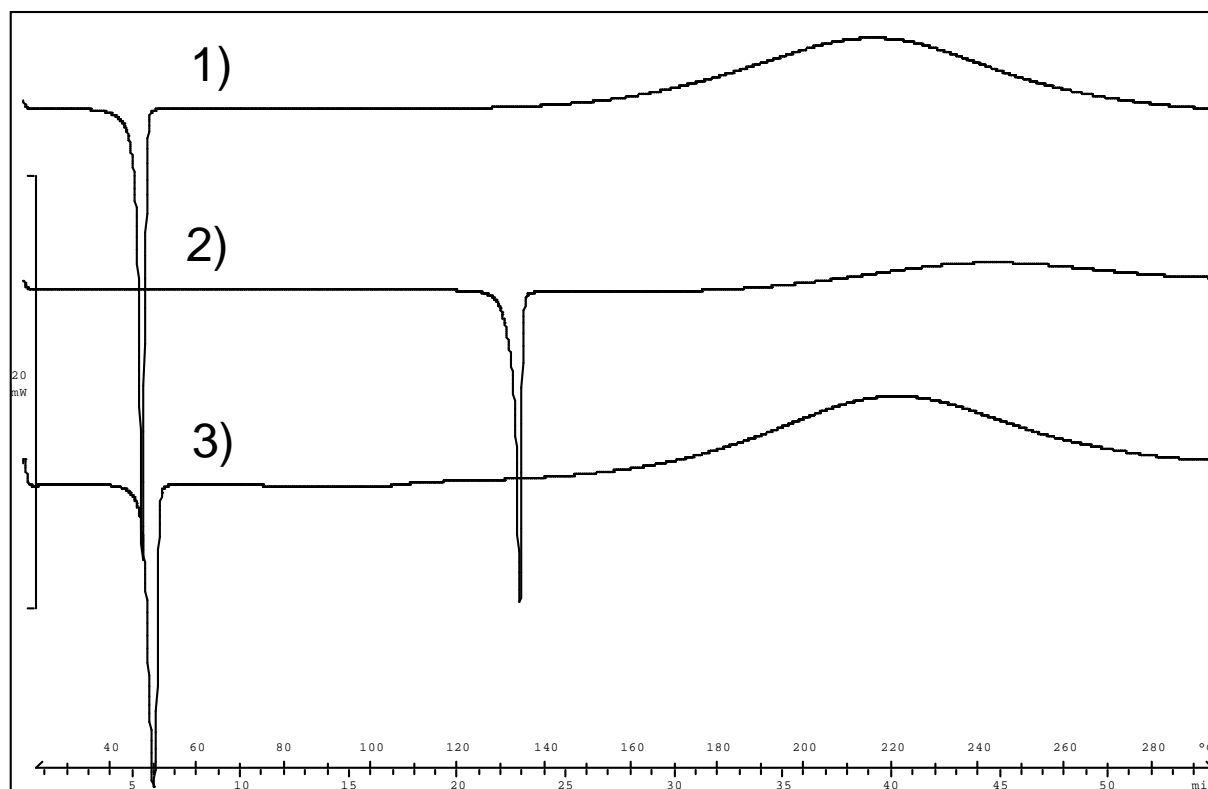


Figure 25. DSC de : 1) monomère 4,4'-TFVE; 2) monomère 4,4'-TFVE-SP; 3) mélange des deux monomères.

### III.2.2. Copolymérisation des monomères 4,4'-TFVE et 4,4'-TFVE-SP

En ajustant le rapport stoechiométrique des deux monomères, cette voie de synthèse permet de contrôler le taux de fonctions sulfoniques du PFCB final et donc sa CEI (nombre de fonctions sulfoniques par gramme de polymère sec).

$$CEI \text{ (meqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{2y}{y \times M_{\text{motif sulfoné}} + x \times M_{\text{motif non sulfoné}}} \times 1000$$

avec  $x$  : proportion de motifs non sulfonés

$y$  : proportion de motifs sulfonés

$$M_{\text{motif sulfoné}} = 506,35 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{\text{motif non sulfoné}} = 346,22 \text{ g.mol}^{-1}$$

Cinq compositions différentes ont été envisagées pour obtenir des polymères contenant de 0 à 100 % de monomère fonctionnel. Sachant que l'incorporation de proportions importantes de fonctions sulfoniques est susceptible de conduire à des matériaux solubles dans l'eau, et donc inutilisables pour l'application en pile à combustible, des taux modérés de monomère ester sulfonique (16, 27 et 32 % molaire) correspondant respectivement après déprotection à des CEI de 0,86, 1,39 et 1,61 meqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup> ont été choisis (Tableau 2).

Nom	% <sub>th</sub> 4,4'-TFVE-SP (monomère sulfoné)	% <sub>th</sub> 4,4'-TFVE (monomère non sulfoné)	CEI <sub>th</sub> du polymère déprotégé (calculée avec la proportion en monomère sulfoné en meqH <sup>+</sup> .g <sup>-1</sup> )	% <sub>exp</sub> 4,4'-TFVE-SP (monomère sulfoné)	CEI <sub>exp</sub> déterminée par RMN <sup>19</sup> F (meqH <sup>+</sup> .g <sup>-1</sup> )
PFCB0	0	100	0	0	0
PFCB16	16	84	0,86	15,9	0,86
PFCB27	27	73	1,39	27,6	1,41
PFCB32	32	68	1,61	30,2	1,53
PFCB100	100	0	3,95	100,1	4,13

**Tableau 2.** Compositions et CEI correspondantes des PFCB sulfonés synthétisés ainsi que les valeurs expérimentales déterminées par RMN.

La copolymérisation a tout d'abord été envisagée dans les mêmes conditions que la synthèse des PFCB non sulfonés, à savoir en utilisant la NMP comme solvant. Toutefois, la caractérisation par RMN du fluor des matériaux obtenus témoigne de la présence de fonctions TFVE résiduelles, ce qui suggère une réaction incomplète. Par ailleurs, leur mise en œuvre sous forme de membrane s'est avérée infructueuse (aucune tenue mécanique). Ces résultats impliquent que l'incorporation du monomère sulfoné protégé requiert des conditions expérimentales différentes.

En se basant sur les résultats de DSC des différents monomères, il a été choisi de réaliser la polymérisation à plus haute température. Pour ce faire, la NMP a été remplacée par un solvant connu pour sa grande inertie chimique et son haut point d'ébullition (258 °C) : le diphenyl éther.

Avec ce solvant, l'homopolycondensation du 4,4'-TFVE à 250 °C a permis l'obtention d'un PFCB linéaire d'une  $T_g$  de 150,8 °C.

Les copolymères ont alors été réalisés pendant 5 heures à 250 °C, sous atmosphère inerte. Un premier prélèvement a été effectué après avoir légèrement chauffé le mélange (50°C), de façon à prélever un échantillon homogène. L'analyse par RMN du fluor permet alors de confirmer le rapport des deux monomères initialement introduits dans la réaction (Figure 26(1, 2, 3)). En cours de polymérisation, la dilution du milieu réactionnel est nécessaire, étant donné l'augmentation considérable de sa viscosité.

Les polymères ont été précipités dans l'éther de pétrole et abondamment rincés de façon à éliminer le diphenyl éther, filtrés, séchés et caractérisés par RMN. Le spectre du fluor du polymère formé est reporté Figure 26(4).

L'analyse RMN montre une disparition intégrale des fonctions TFVE et l'apparition du massif correspondant aux fluors des perfluorocyclobutanes (entre - 120 et - 135 ppm) ce qui suggère une conversion totale.

L'incorporation des fonctions sulfoniques protégées par le fluorophénol est confirmée par la présence de pics entre - 113 et - 114 ppm. La complexité du spectre dans le massif correspondant aux fluors de la fonction hexafluorocyclobutane est probablement liée à la formation de différents isomères qui peuvent être obtenus par condensation du monomère non sulfoné sur lui même, du monomère sulfoné sur lui même et du monomère non sulfoné sur le

monomère sulfoné. La possibilité d'avoir pour chaque enchaînement la présence des diastéréoisomères cis et trans multiplie encore le nombre de signaux observés.

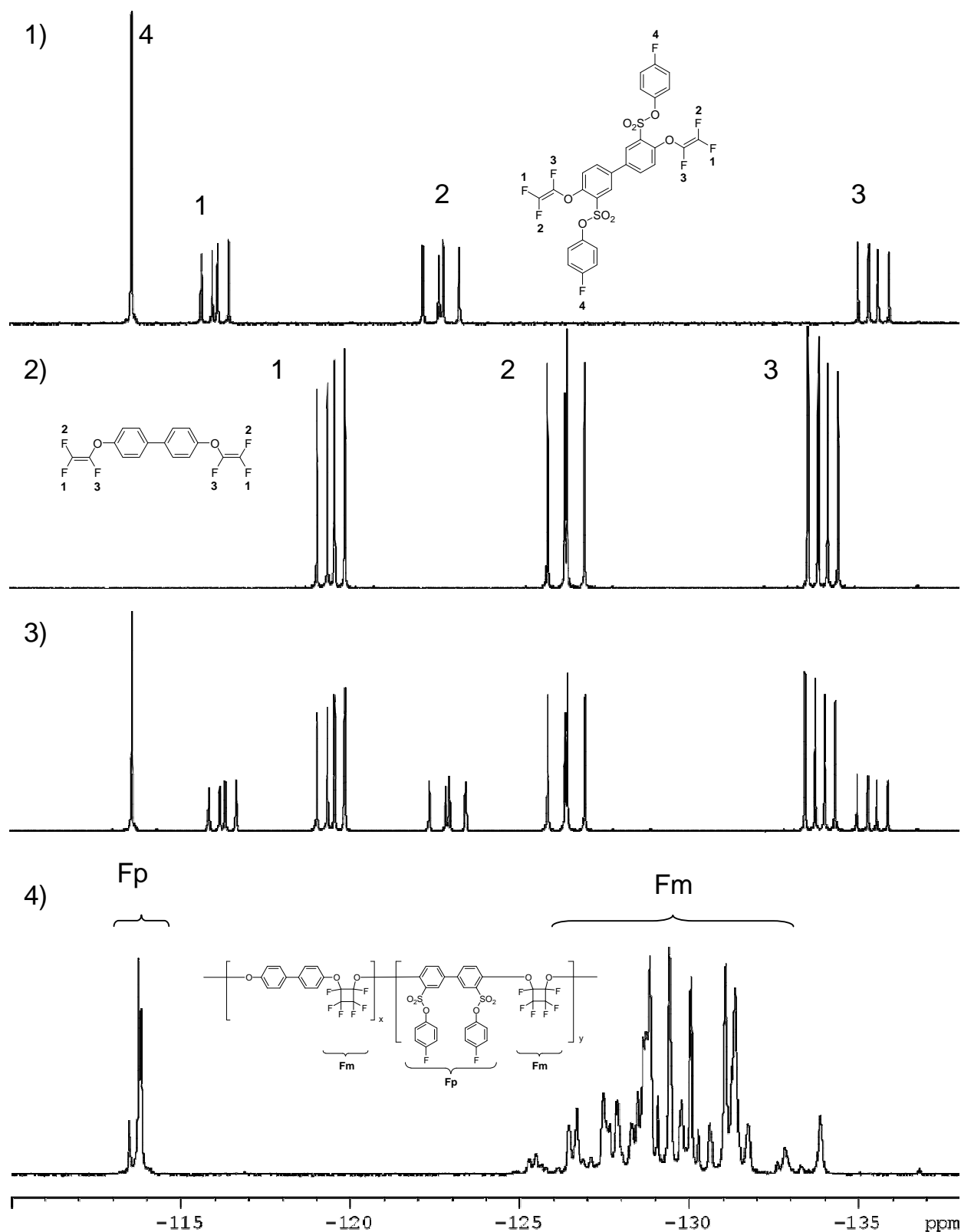


Figure 26. Superposition des spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du monomère sulfoné (1), du monomère non sulfoné (2) et du mélange des deux monomères avant (3) et après polymérisation (4).



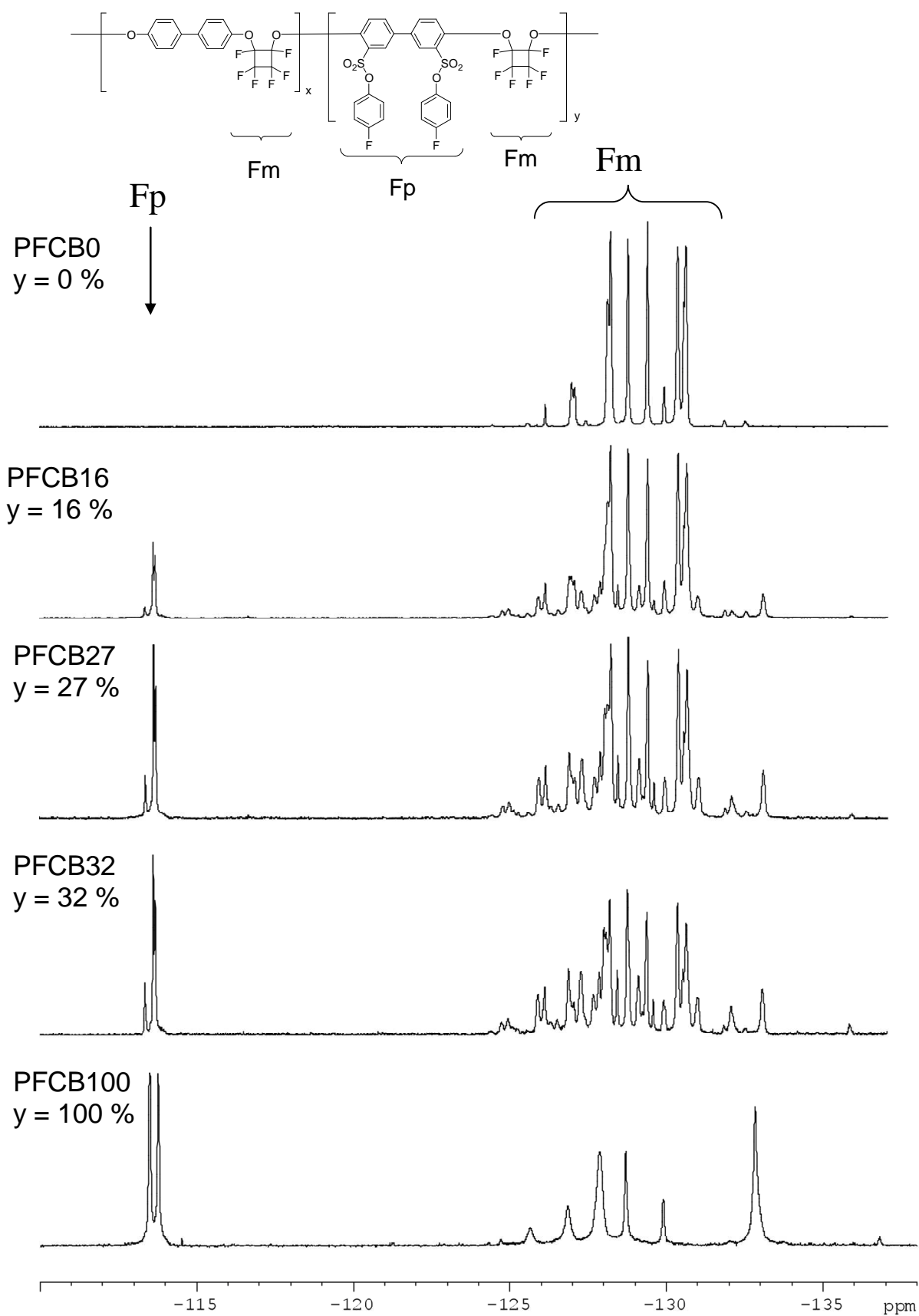


Figure 27. Spectres de RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>) des polymères PFCB0, PFCB16, PFCB27, PFCB32 et PFCB100.

Une analyse de RMN  $^{19}\text{F}$  quantitative permet de vérifier l'incorporation du monomère sulfoné protégé en comparant simplement l'intégrale ( $I_p$ ) des fluors portés par la protection ester sulfonique à - 113 ppm et celle des fluors présents sur les motifs hexafluorocyclobutane ( $I_m$ ) entre - 125 et - 135 ppm (Figure 27).

$$n_{\text{motifs sulfonés}} = k \times \frac{I_p}{2}$$

avec :

$$n_{\text{motifs non sulfonés}} = k \times \frac{I_m - 3I_p}{6} \quad (k = \text{constante})$$

$$n_{\text{motifs totaux}} = k \times \frac{I_m}{6}$$

La proportion molaire des motifs non sulfonés (x) et sulfonés (y) incorporés dans le polymère (Figure 27) peut alors être déterminée par la relation suivante :

$$x = \frac{I_m - 3I_p}{I_m} \text{ et } y = \frac{3 \times I_p}{I_m}$$

La CEI finale du polymère (obtenu après déprotection) peut donc être estimée à partir de cette analyse par RMN :

$$CEI = \frac{2y}{y \times M_{\text{motif sulfoné}} + x \times M_{\text{motif non sulfoné}}} \times 1000$$

$$= \frac{6 \times I_p}{(I_m - 3I_p) \times M_{\text{motif non sulfoné}} + 3 \times I_p \times M_{\text{motif sulfoné}}} \times 1000$$

Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec les CEI visées (Tableau 2).

Sur le spectre de l'homopolymère sulfoné (PFCB100, Figure 27), la présence de deux raies quasi équivalentes suggère la formation des deux diastéréoisomères cis et trans en proportions égales. Les différents pics observés sur les autres spectres correspondent à ces deux diastéréoisomères ainsi qu'à la présence des trois différents types d'enchaînements de monomères. De façon surprenante, dans la zone spectrale spectre comprise entre - 120 ppm et - 135 ppm, l'analyse du polymère synthétisé exclusivement à partir du monomère sulfoné protégé semble beaucoup plus simple que celui des copolymères, ou même que celui de l'homopolymère non sulfoné obtenu avec le 4,4'-TFVE (PFCB0, Figure 27). Toutefois, la largeur de certaines raies laisse supposer un spectre « du second ordre » qui n'est pas

interprétable de façon triviale. L'analyse réalisée sur un spectromètre de meilleure résolution (spectromètre Bruker Avance400) n'a pas permis de clarifier le spectre et de réaliser une attribution fiable des différents pics.

Afin de compléter cette caractérisation, une analyse RMN  $^1\text{H}$  a également été réalisée sur ces polymères. Les spectres obtenus sont reportés Figure 28. Si l'incorporation des fonctions sulfoniques protégées est confirmée par ces spectres, ils demeurent toutefois relativement complexes.

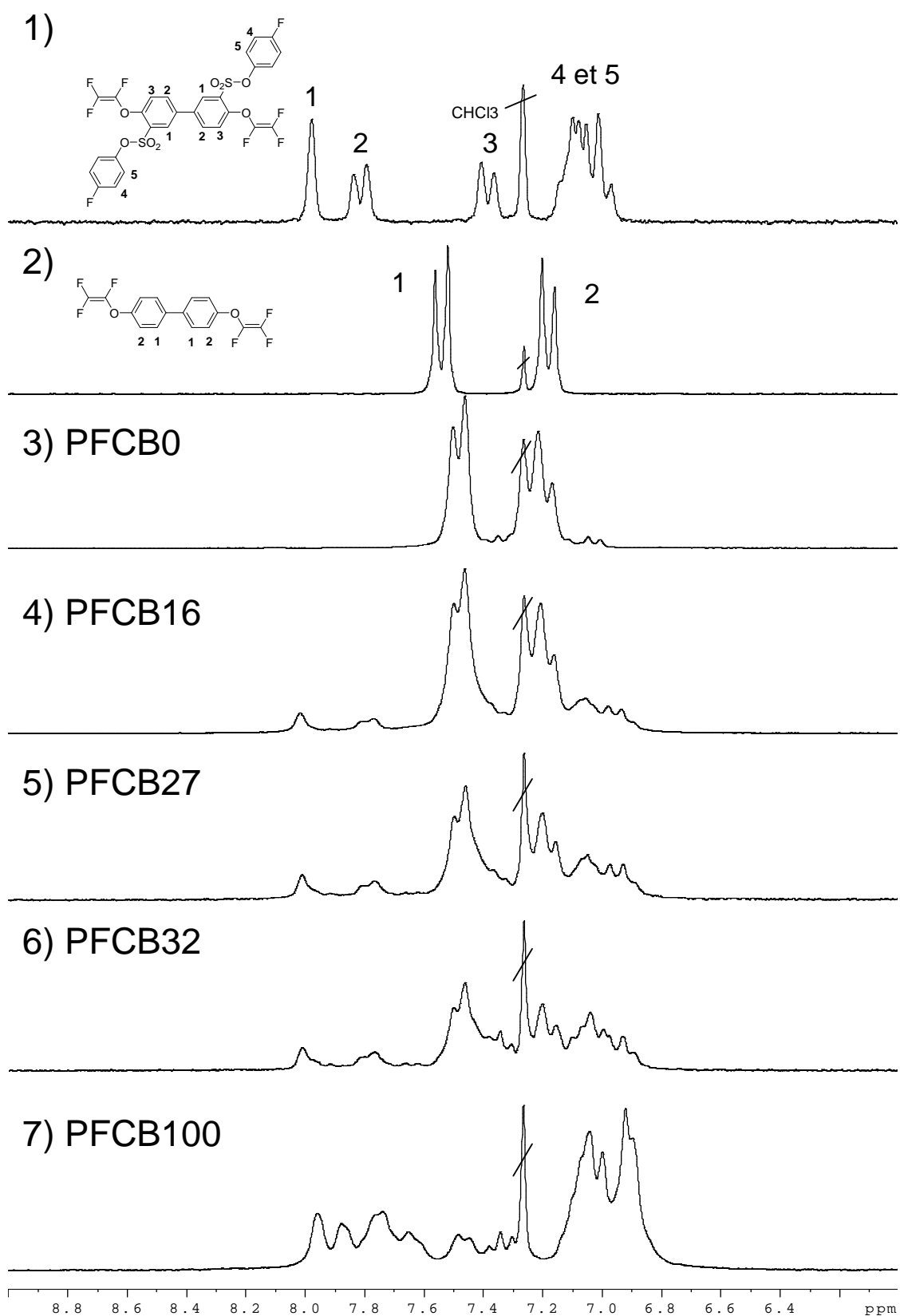


Figure 28. Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) des monomères 4,4'-TFVE et 4,4'-TFVE-SP ainsi que des polymères différents PFCB sulfonés protégés synthétisés.

### III.2.3. Analyses thermiques des polymères obtenus

La stabilité thermique des polymères précédemment synthétisés a été caractérisée par ATG. L'ensemble des résultats obtenus (thermogrammes représentés Figure 29) témoigne de la grande thermostabilité de ces structures. Quelle que soit la composition du PFCB obtenu, les températures de début de dégradation sont supérieures à 290 °C. Les températures pour lesquelles les polymères ont perdu 5 % de leur masse initiale sont supérieures à 344 °C (Tableau 3). Par ailleurs, aucun phénomène additionnel de dégradation thermo-oxydante n'a pu être mis en évidence par des analyses réalisées sous air, les thermogrammes étant identiques à ceux présentés en Figure 29 sous atmosphère inerte.

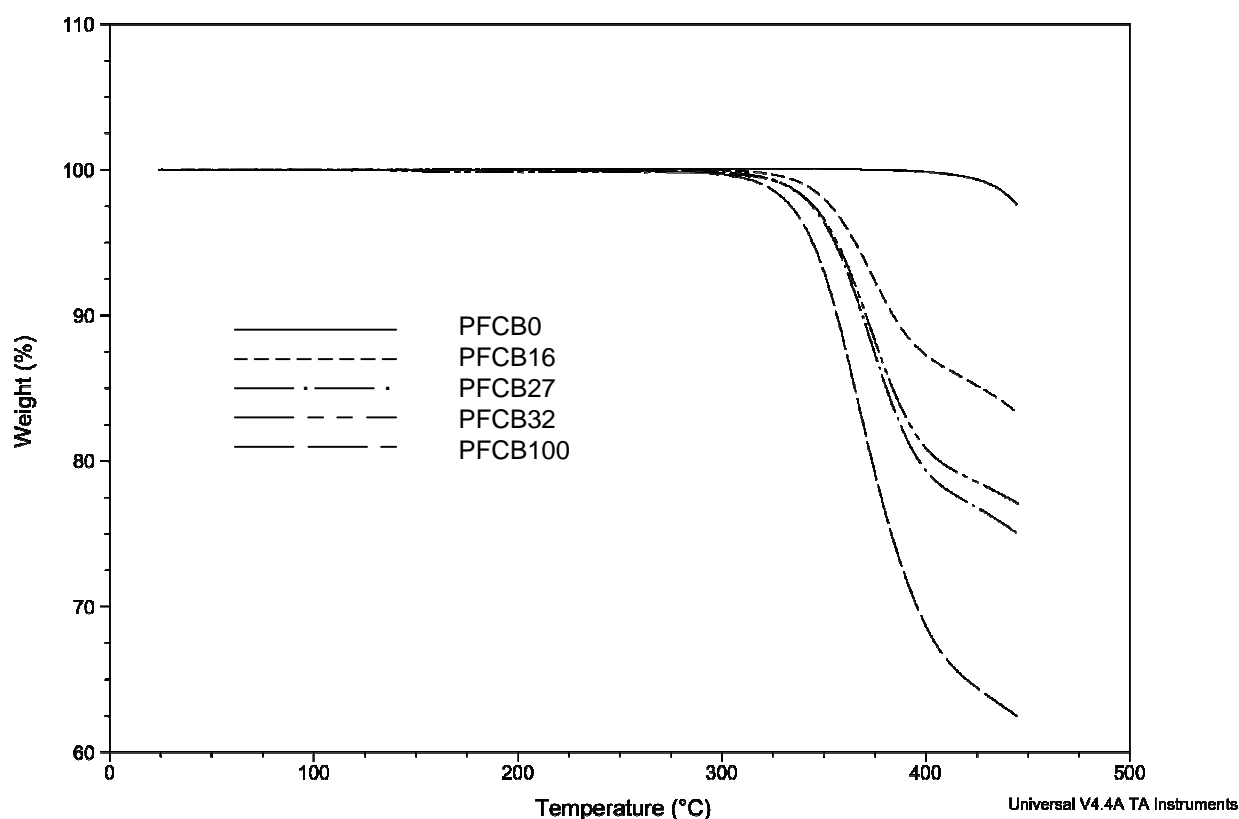


Figure 29. ATG sous azote des PFCB0; 16; 27; 32; 100 sous forme protégée.

L'incorporation de proportions croissantes de monomères fonctionnels se traduit par une augmentation de la perte de matière des PFCB. Ce phénomène peut être attribué à la décomposition thermique des esters sulfoniques et/ou à la désulfonation simultanée ou légèrement postérieure des fonctions  $\text{SO}_3\text{H}$  ainsi générées à ces températures très élevées.

Polymère	Proportion monomère sulfoné (%)	T <sub>5% perte</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (DSC) (°C)
PFCB0	0	> 450	150,8
PFCB16	16	365,3	146
PFCB27	27	355,4	143,2
PFCB32	31	356,5	140,6
PFCB100	100	344,6	115,5*

**Tableau 3. Récapitulatif des températures de dégradation (déterminées par ATG) et des températures de transition vitreuse (par DSC) des polymères linéaires sulfonés protégés obtenus. \* Valeur légèrement plus faible que celle obtenue au second passage de l'analyse DSC du monomère pur (T<sub>g</sub> = 129 °C) sans doute due à la présence résiduelle de diphenyl éther.**

Les analyses en calorimétrie différentielle (DSC) montrent que la présence de fonctions ester sulfonique sur les chaînes macromoléculaires diminue légèrement la température de transition vitreuse du substrat (Tableau 3). L'effet plastifiant observé est toutefois relativement faible : l'incorporation de 32 % de monomères fonctionnel entraîne un abaissement de la température de transition vitreuse de seulement 10 °C.

Les polymères obtenus sont solubles dans les solvants organiques classiques (THF, CHCl<sub>3</sub>, NMP, DMAc...). A partir de solutions dans la DMAc à 20 % en masse, des membranes ont pu être mises en œuvre par coulée évaporation. Des membranes homogènes et ayant une bonne cohésion mécanique ont pu être obtenues.

#### ***III.2.4. Régénération des fonctions sulfoniques***

La déprotection des fonctions est effectuée en solution, dans un mélange de NMP et de méthanolate de potassium à 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. La déprotection du polymère précurseur est mise en évidence par RMN du fluor (Figure 30). Les pics correspondants au fluor porté par la protection ester sulfonique à - 113 ppm disparaissent et au profit d'un singulet à - 137 ppm. Ce signal correspond à la formation de fluorophénate. La réaction est totale après 3 heures de réaction à température ambiante. Après déprotection, les polymères sont précipités dans l'eau,

lavés et séchés. Ces polymères sous forme sel de potassium sont respectivement notés PFCB16K, PFCB27K, PFCB32K et PFCB100K.

La superposition des spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  en Figure 31 confirme la régénération des fonctions sulfoniques sur les polymères linéaires synthétisés quel que soit le taux de monomère fonctionnel incorporé. Ces spectres montrent par ailleurs que suite à la précipitation dans l'eau et au lavage, le fluorophénate généré lors de la déprotection des PFCB16, PFCB27 et PFCB32 à - 137 ppm a disparu. En revanche, étant donné que l'homopolymère PFCB100K est soluble dans l'eau, l'élimination du fluorophénate n'a dans ce cas pas été possible ce qui explique sa présence sur le spectre de RMN Figure 31(4).

Comme avant déprotection, le spectre du polymère contenant 100 % de motifs sulfonés (PFCB100K) est étonnamment simple. Les raies d'une grande largeur suggèrent toutefois la présence d'un spectre dégénéré.

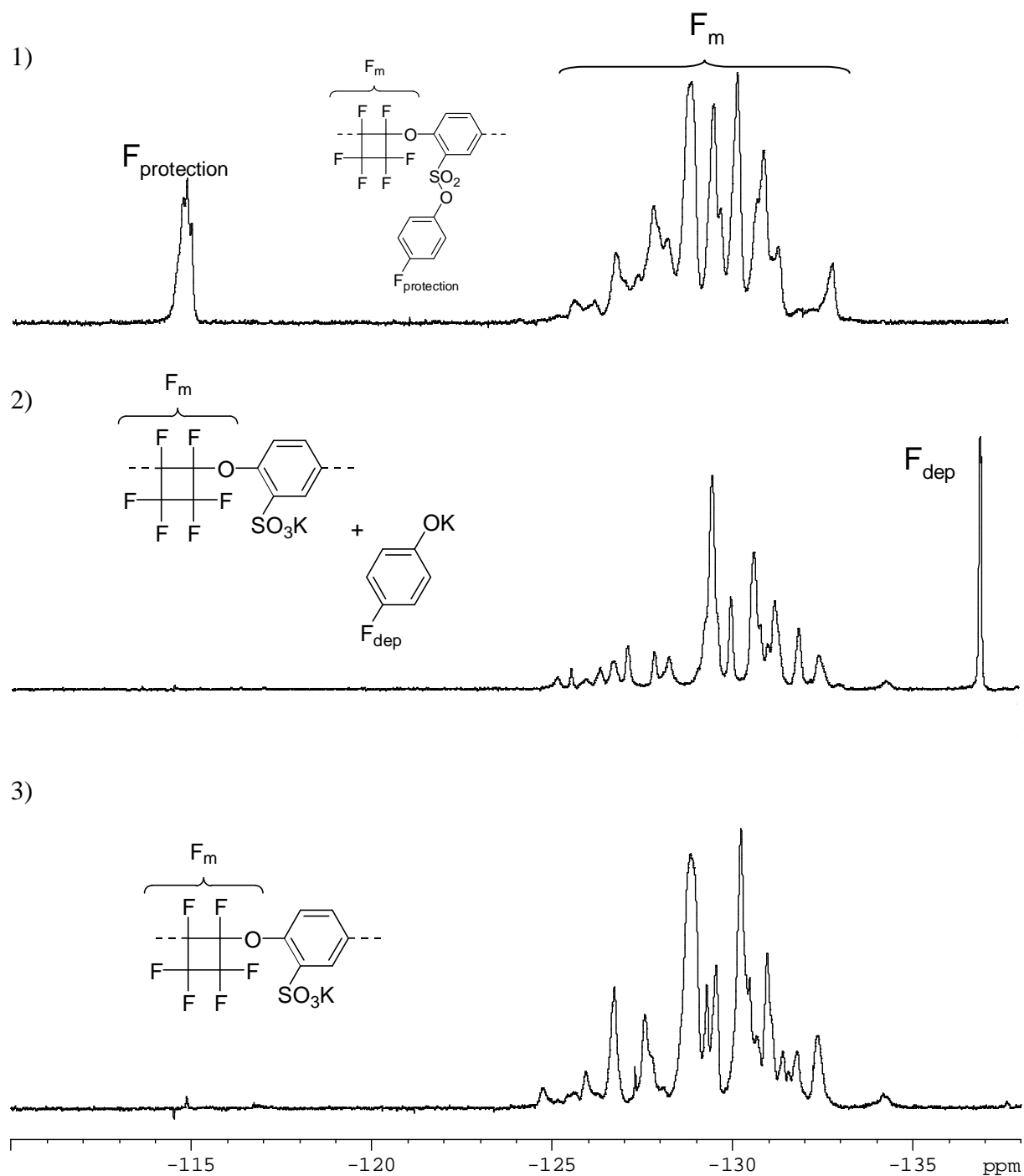
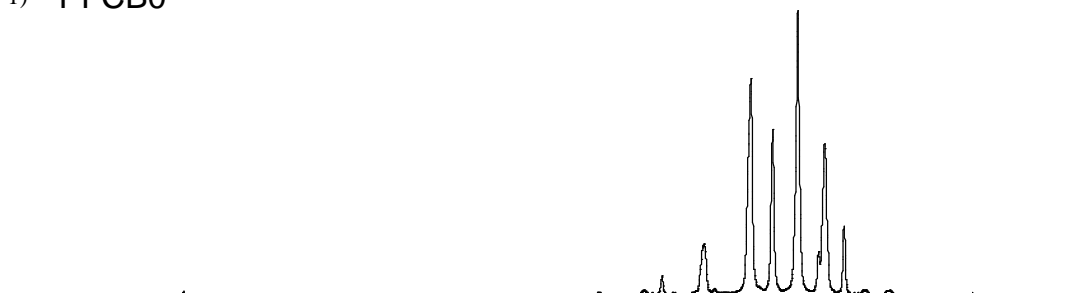


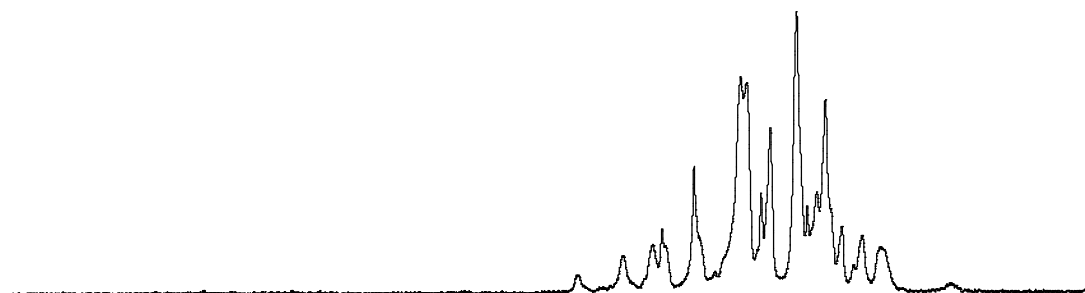
Figure 30. Régénération des fonctions sulfoniques. Spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  (NMP + DMSO- $d_6$ ). 1) Polymère sulfoné protégé (PFCB32); 2) Déprotection in situ; 3) Polymère sulfoné déprotégé isolé (PFCB32K).



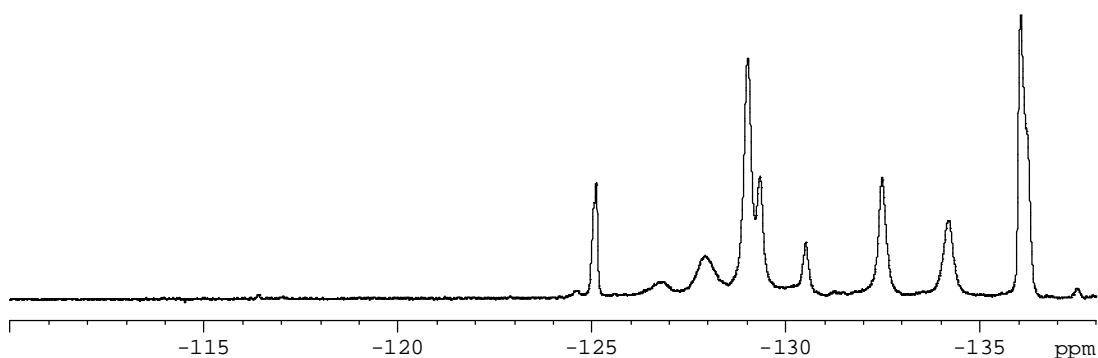
## 1) PFCB0



## 2) PFCB27K



## 3) PFCB100K



**Figure 31.** Spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  (NMP + DMSO- $\text{d}_6$ ) des polymères PFCB linéaires : non sulfoné (1) et sulfonés (sous forme sel de potassium), PFCB27K (2) et PFCB100K (3).

Les polymères déprotégés, sous forme de sel de potassium ont été analysés par analyse thermogravimétrique (Figure 32). Les résultats obtenus par ces analyses et par DSC sont reportés dans le Tableau 4.

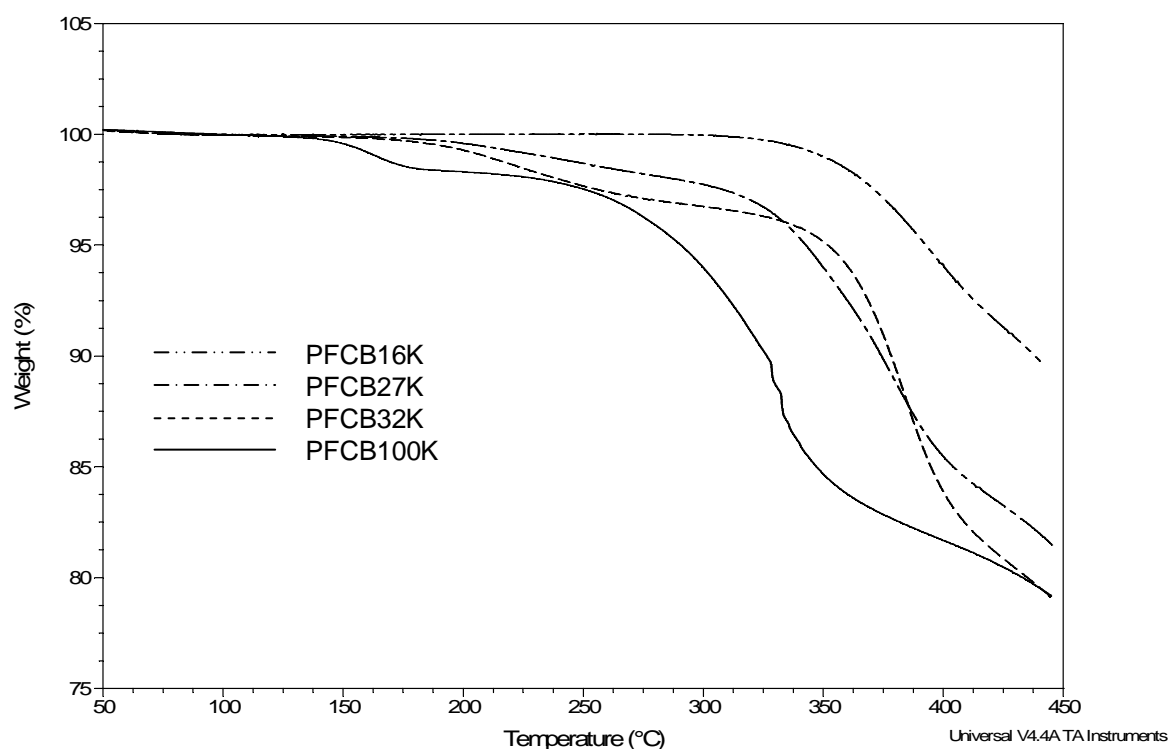


Figure 32. ATG des PFCB linéaires sulfonés obtenus.

Polymère	% monomère sulfoné	CEI $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{qH}^+.\text{g}^{-1}$	$T_{5\% \text{ perte}}$ (ATG) (°C)	$T_g$ (DSC) (°C)
PFCB16K	16	0,86	393	125
PFCB27K	27	1,39	343	143
PFCB32K	32	1,61	349	192
PFCB100K	100	3,95	288	-

Tableau 4. Récapitulatif des températures de dégradation et des  $T_g$  des PFCB linéaires sulfonés sous forme  $\text{SO}_3\text{K}$ . - : non détectée

La stabilité thermique des PFCB sulfonés est élevée. Une décomposition de 5 % n'est obtenue qu'à des températures supérieures à 288 °C. La baisse de cette température ( $T_{5\% \text{ perte}}$ ) avec une incorporation croissante en monomère fonctionnel suggère que la décomposition observée est due à une désulfonation.

L'incorporation de fonctions sulfoniques sous forme sel (sulfonate de potassium) dans la structure moléculaire se traduit par une augmentation de la  $T_g$ . Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où un comportement similaire est observé lors de l'introduction de fonctions

sulfonates sur d'autres types de substrats (polyéther éther cétones[50], polysulfones[51]...). De plus, pour des taux élevés de monomère portant des fonctions sulfonates (100% en monomère sulfoné), la température de transition vitreuse n'est plus perceptible, dans le domaine de températures considérées (de 20 à 250 °C).

Plusieurs essais ont été réalisés pour mettre ces polymères déprotégés sous forme de membranes par coulée évaporation. Il semblerait que la tenue de la membrane dépende du solvant utilisé et de la solubilité du polymère dans celui-ci. De nombreux solvants ont été testés (NMP, DMSO, cyclopentanone, terbutoxyether...) et celui qui semble le plus approprié, la DMAc, a permis d'obtenir un film auto-portant. Après réacidification de cette membrane, une première mesure de conductivité protonique a pu être effectuée. La valeur obtenue, de 66 mS.cm<sup>-1</sup> à 55 °C, est très prometteuse car bien qu'inférieure à celle du Nafion<sup>®</sup> 212 dans les mêmes conditions (conductivité de 130 mS.cm<sup>-1</sup>), elle est à notre connaissance l'une des premières mesures de conductivité réalisée sur un PFCB sulfoné par incorporation d'un monomère fonctionnel.

Toutefois, une étude plus exhaustive (mesures à plus hautes températures, à taux d'humidité contrôlé...) n'a pas été possible, la membrane s'étant rompue lors d'une mesure à plus haute température. Etant donné que les membranes élaborées à partir de PFCB contenant les fonctions sulfoniques sous forme protégée paraissent plus robustes que celles réalisées à partir du polymère déprotégé, il est vraisemblable que les conditions expérimentales utilisées lors de la régénération des fonctions sulfoniques conduisent à des réactions de coupure de chaînes du squelette macromoléculaire PFCB. Une modification et une optimisation du protocole paraissent donc nécessaires afin d'assurer une meilleure tenue mécanique des membranes finales.

#### ***III.2.5. Essai de régénération des fonctions sulfoniques sur un film de polymère***

Dans la perspective de synthétiser des réseaux PCFB conducteurs protoniques insolubles, des essais de déprotection ont été réalisés sur des membranes. Les polymères encore protégés ont d'abord été mis en œuvre sous forme de film par coulée-évaporation à partir d'une solution de polymère dissout dans la DMAc. Plusieurs conditions de déprotection de cette membrane ont été testées. Après immersion dans une solution de MeOK (13,4 mmol.L<sup>-1</sup>) pendant 3 heures à température ambiante ou après une nuit dans NaOH aqueux à 90 °C, l'analyse par RMN du

fluor de la membrane est identique à celle du polymère protégé initial. L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer que la déprotection n'a pas eu lieu est que le film de polymère gonfle très peu dans ces solutions, limitant ainsi l'accessibilité des fonctions ester sulfonique. En revanche, une immersion dans un mélange eau / méthanolate de potassium à 90 °C conduit à une dégradation de la membrane.

## CONCLUSION

Le travail décrit dans ce chapitre est consacré à l'obtention de polymères linéaires PFCB à partir des monomères synthétisés dans le chapitre précédent. Après une étude préliminaire relative à la synthèse d'homopolymères et à l'optimisation des conditions expérimentales de polycondensation nécessaires à l'obtention de polymères de hautes masses, la synthèse de polymères PFCB linéaires comportant des fonctions ester sulfonique a été réalisée. La régénération des fonctions sulfoniques a été effectuée par un traitement en milieu basique.

Cette stratégie a permis la synthèse de copolymères linéaires PFCB sulfonés dont la CEI peut être simplement contrôlée par le rapport stœchiométrique des différents monomères impliqués lors de la réaction de polycondensation. Une gamme de PFCB sulfonés dont la CEI varie de 0,86 à 4,13  $\text{méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$  a été synthétisée et caractérisée. Une première mesure de conductivité ( $66 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 55 °C pour un polymère d'une CEI de 1,6  $\text{méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ ) montre l'intérêt de cette approche. Toutefois, un travail important reste nécessaire pour optimiser les conditions expérimentales de régénération des fonctions acide sulfonique. Les difficultés rencontrées lors de la déprotection des polymères déjà mis en œuvre sous forme de film rendent l'utilisation du monomère sulfoné protégé non adaptée à la synthèse de réseaux réticulés PFCB conducteurs protoniques. En revanche, des réseaux semi-interpénétrés combinant un réseau PFCB non sulfoné et un polymère linéaire sulfoné pourront être élaborés et caractérisés. Ce travail sera décrit dans le chapitre 4.

## REFERENCES

1. Babb, D.A., Ezzell, B.R., Clement, K.S., Richey, W.F., and Kennedy, A.P., Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , **1993**. 31 p. 3465-77.
2. Iacono, S.T., Budy, S.M., Jin, J., and Smith, D.W., Jr., Science and technology of perfluorocyclobutyl aryl ether polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , **2007**. 45 p. 5705-5721.
3. Beckerbauer, R. **US patent 3,397,191 Fluorocarbon ethers 1968**. du Pont de Nemours and Company
4. Mujkic, M., Iacono, S.T., Neilson, A.R., and Smith, D.W., Jr., Recent Optical Applications of Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Polymers. *Macromol. Symp.* , **2009**. 283-284 p. 326-335.
5. Campbell, V.E., Paoprasert, P., Mykietyn, J.D., In, I., McGee, D.J., and Gopalan, P., Linear and branched fluoroazo-benzene chromophores with increased compatibility in semifluorinated polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , **2007**. 45 p. 3166-3177.
6. Park, J., Tomar, N., Colon-Mercado, H., Hobbs, D., and Smith Jr, D.W. PFCB polymer electrolytes: a promising material for hydrogen production. **2009**: *Polymer Preprints*.
7. Park, J., Tomar, N., Jayasinghe, R., Colon-Mercado, H., Elvington, M., Hobbs, D., and Smith Jr, D.W. Preparation and characterization of sulfonated perfluorocyclobutyl (S-PFCB) membranes for hydrogen production. **2010**: *Polymer Preprints*.
8. Souzy, R., Ameduri, B., and Boutevin, B., Synthesis of functional polymers-vinylidene fluoride based fluorinated copolymers and terpolymers bearing bromoaromatic side-group. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* , **2004**. 42 p. 5077-5097.
9. Lewis, E.E. and Naylor, M.A., Pyrolysis of polytetrafluoroethylene. *Journal of the american chemical society*, **1947**. 69.
10. Babb, D.A., Polymers from the thermal ( $2\pi+2\pi$ ) cyclodimerisation of fluorinated olefins, in "*Fluoropolymers I : Synthesis*", H. e. al, Editor. **1999**, Plenum Press: New York. p. 25-50.
11. Mifsud, N., Mellon, V., Jin, J., Topping, C.M., Echegoyen, L., and Smith, D.W., Jr., First identification of biradicals during thermal [ $2\pi + 2\pi$ ] cyclopolymerization of trifluorovinyl aromatic ethers. *Polym. Int.* , **2007**. 56 p. 1142-1146.
12. Spraul, B.K., Suresh, S., Jin, J., and Smith, D.W., Jr., Synthesis and Electronic Factors in Thermal Cyclodimerization of Functionalized Aromatic Trifluorovinyl Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* , **2006**. 128 p. 7055-7064.
13. Clark Ligon, S., Krawiec, M., Kitaygorodskiy, A., and Smith, D.W., First separation and characterization of cis and trans 1,2-bisaryloxy perfluorocyclobutanes. *J. Fluorine Chem.* , **2003**. 123 p. 139-146.
14. Clement, K.S., Ezzell, B.R., Babb, D.A., and Richey, W.F. **US patent 5,037,919 Reactive compounds containing perfluorovinyl groups 1991**. The Dow chemical Company
15. Zhu, Y., Huang, Y., Meng, W.-D., Li, H., and Qing, F.-L., Novel perfluorocyclobutyl (PFCB)-containing polymers formed by Click chemistry. *Polymer* **2006**. 47 p. 6272-6279.
16. Yao, R.-X., Kong, L., Yin, Z.-S., and Qing, F.-L., Synthesis of novel aromatic ether polymers containing perfluorocyclobutyl and triazole units via click chemistry. *J. Fluorine Chem.* , **2008**. 129 p. 1003-1010.

17. Neilson, A.R., Budy, S.M., Ballato, J.M., and Smith, D.W., Synthesis and characterization of highly fluorescent phenylene vinylene containing perfluorocyclobutyl (PFCB) aromatic ether polymers. *Polymer* **2008**. 49 p. 3228-3232.
18. Qian, G., Smith, D.W., and Benicewicz, B.C., Synthesis and characterization of high molecular weight perfluorocyclobutyl-containing polybenzimidazoles (PFCB-PBI) for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. *Polymer* **2009**. 50 p. 3911-3916.
19. Chun, C., Ghim, J., Kim, M.-J., and Kim, D.Y., Photofabrication of surface relief gratings from azobenzene containing perfluorocyclobutane aryl ether polymer. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**. 43 p. 3525-3532.
20. Ghim, J., Shim, H.-S., Shin, B.G., Park, J.-H., Hwang, J.-T., Chun, C., Oh, S.-H., Kim, J.-J., and Kim, D.-Y., Isomer Structure-Optical Property Relationships for Naphthalene-Based Poly(perfluorocyclobutyl ether)s. *Macromolecules* **2005**. 38 p. 8278-8284.
21. Jin, J., Topping, C.M., Suresh, S., Foulger, S.H., Rice, N., Mojazza, B.H., and Smith Jr, D.W., Synthesis and characterization of perfluorocyclobutyl (PFCB) polymers containing pendent phenylphosphine oxide. *Polymer*, **2005**. 46 p. 6923-6932.
22. Ghim, J., Lee, D.-S., Shin, B.G., Vak, D., Yi, D.K., Kim, M.-J., Shim, H.-S., Kim, J.-J., and Kim, D.-Y., Optical Properties of Perfluorocyclobutane Aryl Ether Polymers for Polymer Photonic Devices. *Macromolecules* **2004**. 37 p. 5724-5731.
23. Smith, D.W., Jin, J., Shah, H.V., Xie, Y., and DesMarteau, D.D., Anomalous crystallinity in a semi-fluorinated perfluorocyclobutyl (PFCB) polymer containing the hexafluoro-*i*-propylidene (6F) linkage. *Polymer* **2004**. 45 p. 5755-5760.
24. Smith, D.W., Babb, D.A., Shah, H.V., Hoeglund, A., Traiphol, R., Perahia, D., Boone, H.W., Langhoff, C., and Radler, M., Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: versatile coatings materials. *J. Fluorine Chem.*, **2000**. 104 p. 109-117.
25. Smith, D.W., Jr., Boone, H.W., Traiphol, R., Shah, H., and Perahia, D., Perfluorocyclobutyl Liquid Crystalline Fluoropolymers. Synthesis and Thermal Cyclopolymerization of Bis(trifluorovinyl)- $\alpha$ -methylstilbene. *Macromolecules* **2000**. 33 p. 1126-1128.
26. Babb, D.A., Boone, H.W., Smith, D.W., Jr., and Rudolf, P.W., Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers. III. synthesis and thermal stability of a thermoset polymer containing triphenylphosphine oxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**. 69 p. 2005-2012.
27. Smith, D.W., Jr. and Babb, D.A., Perfluorocyclobutane Aromatic Polyethers. Synthesis and Characterization of New Siloxane-Containing Fluoropolymers. *Macromolecules*, **1996**. 29 p. 852-60.
28. Iacono, S.T., Budy, S.M., Mabry, J.M., and Smith, D.W., Jr., Synthesis, Characterization, and Surface Morphology of Pendant Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Copolymers. *Macromolecules* **2007**. 40 p. 9517-9522.
29. Huang, X., Lu, G., Peng, D., Zhang, S., and Qing, F.-l., Synthesis and Characterization of a Novel Perfluorocyclobutyl Aromatic Ether-Based ABA Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2005**. 38 p. 7299-7305.
30. Ligon, S.C., Jr., Ameduri, B., Boutevin, B., and Smith, D.W., Jr., Fluoroalkylation of aryl ether perfluorocyclobutyl polymers. *Polym. Bull.*, **2008**. 60 p. 343-349.
31. Jin, J., Smith, D.W., Jr., Topping, C.M., Suresh, S., Chen, S., Foulger, S.H., Rice, N., Nebo, J., and Mojazza, B.H., Synthesis and Characterization of Phenylphosphine Oxide Containing Perfluorocyclobutyl Aromatic Ether Polymers for Potential Space Applications. *Macromolecules*, **2003**. 36 p. 9000-9004.

32. Smith, D.W., Jr., Chen, S., Kumar, S.M., Ballato, J., Topping, C., Shah, H.V., and Foulger, S.H., Perfluorocyclobutyl copolymers for microphotonics. *Adv. Mater.* , **2002**. 14 p. 1585-1589.
33. Ford, L.A., DesMarteau, D.D., and Smith Jr, D.W., Perfluorocyclobutyl (PFCB) aromatic polyethers: Synthesis and characterization of new sulfonimide containing monomers and fluoropolymers. *J. Fluorine Chem.*, **2005**. 126 p. 651-658.
34. Shin, C.K., Lee, B.K., Kim, J.H., Chang, B.J., and Lee, S.B. **WO patent 052,954** *Block copolymers containing perfluorocyclobutane rings and electrolyte membranes using the same* **2007**.
35. Cheatham, C.M., Lee, S.-N., Laane, J., Babb, D.A., and Smith, D.W., Jr., Kinetics of trifluorovinyl ether cyclopolymerization via Raman spectroscopy. *Polym. Int.* , **1998**. 46 p. 320-324.
36. Iacono, S.T., Ewald, D., Sankhe, A., Rettenbacher, A., and Smith, D.W., Jr., Sulfonated fluorovinylene aromatic ether polymers for proton exchange membranes. *High Perform. Polym.* , **2007**. 19 p. 581-591.
37. MacKinnon, S.M., Fuller, T.J., and Coms, F. **US patent 0,278,091** *Sulfonated perfluorocyclobutane block copolymers and proton conductive polymer membranes* **2009**.GM Global Technology Operations, Inc.
38. Fuller, T.J., MacKinnon, S.M., and Schoeneweiss, M.R. **US patent 0,281,270** *Sulfonated-polyperfluoro-cyclobutane-polyphenylene polymers for fuel cell applications* **2009**.GM Global Technology Operations, Inc.
39. Kim, D.-J., Chang, B.-J., Kim, J.-H., Lee, S.-B., and Joo, H.-J., Sulfonated poly(fluorenyl ether) membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.* , **2008**. 325 p. 217-222.
40. MacKinnon, S.M. and Fuller, T.J. **US patent 0,281,262** *Proton conductive polymer electrolytes and fuel cells* **2009**.GM Global Technology Operations, Inc.
41. Fuller, T.J., MacKinnon, S.M., and Schoeneweiss, M.R. **US patent 7,989,512** *Polyelectrolyte membranes derived from soluble perfluorocyclobutane polymers with sulfonyl chloride groups* **2011**.GM Global Technology Operations, LLC
42. Chang, B.-J., Kim, D.J., Kim, J.H., Lee, S.-B., and Joo, H.J., Sulfonated poly(fluorene-co-sulfone)ether membranes containing perfluorocyclobutane groups for fuel cell applications. *J. Memb. Sci.*, **2008**. 325 p. 989-996.
43. Park, J., Tomar, N., Jayasinghe, R., Colon-Mercado, H., Elvington, M., Hobbs, D., Smith, R.C., and Smith Jr, D.W. Sulfonated perfluorocyclobutyl (S-PFCB) aryl ether polymers for proton exchange membranes. **2011**: *Polymer Preprints*.
44. Tomar, N., Park, J., Jayasinghe, R., Colon-Mercado, H., Elvington, M., Hobbs, D., Creager, S.E., and Smith Jr, D.W. Synthesis and characterization of cross-linked sulfonated PFCB aryl ether membranes for hydrogen production. **2011**: *Polymer Preprints*.
45. Fuller, T.J., MacKinnon, S.M., and Schoeneweiss, M.R. **US patent 0,053,036** *Polyelectrolyte membranes made of poly(perfluorocyclobutanes) with pendant perfluorosulfonic acid groups and bends with poly(vinylidene fluoride)* **2011**.GM Global Technology Operations, Inc
46. Zou, L., MacKinnon, S.M., and Fuller, T.J. **US patent 0,257,278** *Combination of main-chain and side-chain sulfonation of PFCB-6F high-temperature fuel cell membranes* **2011**.GM Global Technology Operations, Inc
47. MacKinnon, S.M., Fuller, T.J., Coms, F., and Schoeneweiss, M.R. **US patent 0,281,245** *Novel proton exchange membranes for fuel cell applications* **2009**.GM Global Technology Operations, Inc
48. Maier, G. and Gross, M. **US patent 0,027,152** *Fluorinated polymer blocks for PEM applications* **2008**.GM Global Technology operations, inc

49. DesMarteau, D.D., Martin, C.W., Ford, L.A., and Xie, Y. **US patent 6,268,532** *Sulfonated perfluorovinyl functional monomers* **2001**. 3M Innovative Properties Compagny
50. Zaidi, S.M.J., Mikhailenko, S.D., Robertson, G.P., Guiver, M.D., and Kaliaguine, S., Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *J. Memb. Sci.*, **2000**. 173 p. 17-34.
51. Wang, F., Hickner, M.A., Kim, Y.S., A., Z.T., and Mc Grath, J.E., Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymer: candidates for new proton exchange membranes. *J. Memb. Sci.*, **2002**. 197 p. 231-242.





---

## **CHAPITRE 4**

# **ELABORATION DE RESEAUX SEMI-INTERPENETRES**

---



<b><u>I.</u></b>	<b><u>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE RESEAUX PFCB .....</u></b>	<b><u>189</u></b>
<b>I.1.</b>	<b>MISE AU POINT DU PROTOCOLE DE SYNTHESE .....</b>	<b>189</b>
<b>I.2.</b>	<b>DETERMINATION DE L'AVANCEMENT DE LA REACTION PAR RMN <sup>19</sup>F.....</b>	<b>191</b>
<b>I.3.</b>	<b>SYNTHESE ET CARACTERISATION DE RESEAUX PFCB .....</b>	<b>193</b>
<b><u>II.</u></b>	<b><u>SYNTHESE D'UN POLY ARYL ETHER CETONE SULFONE .....</u></b>	<b><u>196</u></b>
<b><u>III.</u></b>	<b><u>ELABORATION DE RESEAUX SEMI-INTERPENETRES .....</u></b>	<b><u>200</u></b>
<b>III.1.</b>	<b>METHODE DE SYNTHESE .....</b>	<b>200</b>
<b>III.2.</b>	<b>MORPHOLOGIE DES MEMBRANES.....</b>	<b>202</b>
III.2.1.	INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE.....	203
III.2.2.	INFLUENCE DE L'AVANCEMENT DU PREPOLYMER PFCB .....	204
<b>III.3.</b>	<b>ANALYSES THERMIQUES .....</b>	<b>206</b>
III.3.1.	STABILITE THERMIQUE .....	206
III.3.2.	ANALYSE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).....	207
III.3.3.	ANALYSES THERMOMECHANIQUES (TMA) .....	207
III.3.4.	ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) .....	208
<b>III.4.</b>	<b>MESURES DE GONFLEMENT .....</b>	<b>213</b>
<b>III.5.</b>	<b>MESURES DE CONDUCTIVITE .....</b>	<b>219</b>
	<b><u>CONCLUSION .....</u></b>	<b><u>223</u></b>
	<b><u>RÉFÉRENCES.....</u></b>	<b><u>224</u></b>



Ce quatrième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation de réseaux semi-IPN conducteurs ioniques réalisés à partir d'un ionomère linéaire (polyarylether cétone sulfoné, appelé sPEEK) et d'un réseau réticulé polyperfluorocyclobutane (PFCB). L'objectif de la synthèse de ce type de matériaux est non seulement de combiner les propriétés conductrices du sPEEK à la stabilité des polymères fluorés, mais aussi d'obtenir des structures favorables à une conduction protonique avec notamment, comme dans le Nafion<sup>®</sup>, la présence de phases hydrophiles / hydrophobes. De plus, la limitation du gonflement excessif du sPEEK par l'introduction d'un réseau réticulé est escomptée.

Dans un premier temps, une étude préliminaire concernant l'élaboration de réseaux réticulés PFCB sera présentée.

Ensuite, la synthèse du PEEK sulfoné sera brièvement décrite.

La troisième partie concernera l'élaboration proprement dite de réseaux semi-IPN et leur caractérisation.

## I. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE RESEAUX PFCB

### I.1. Mise au point du protocole de synthèse

La copolymérisation d'un monomère TFVE difonctionnel et d'un monomère TFVE trifonctionnel conduit à la formation d'un réseau PFCB réticulé (Figure 1).

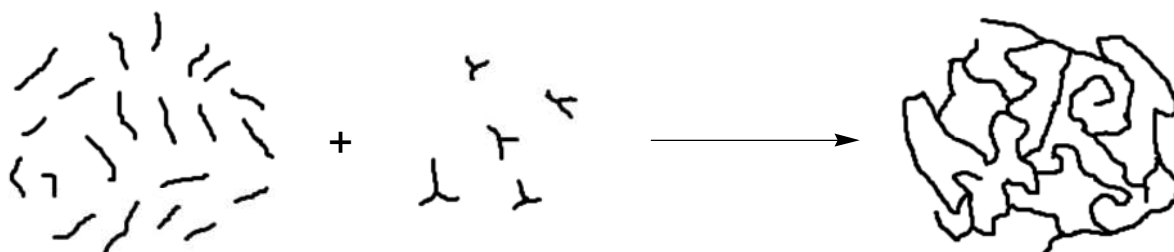
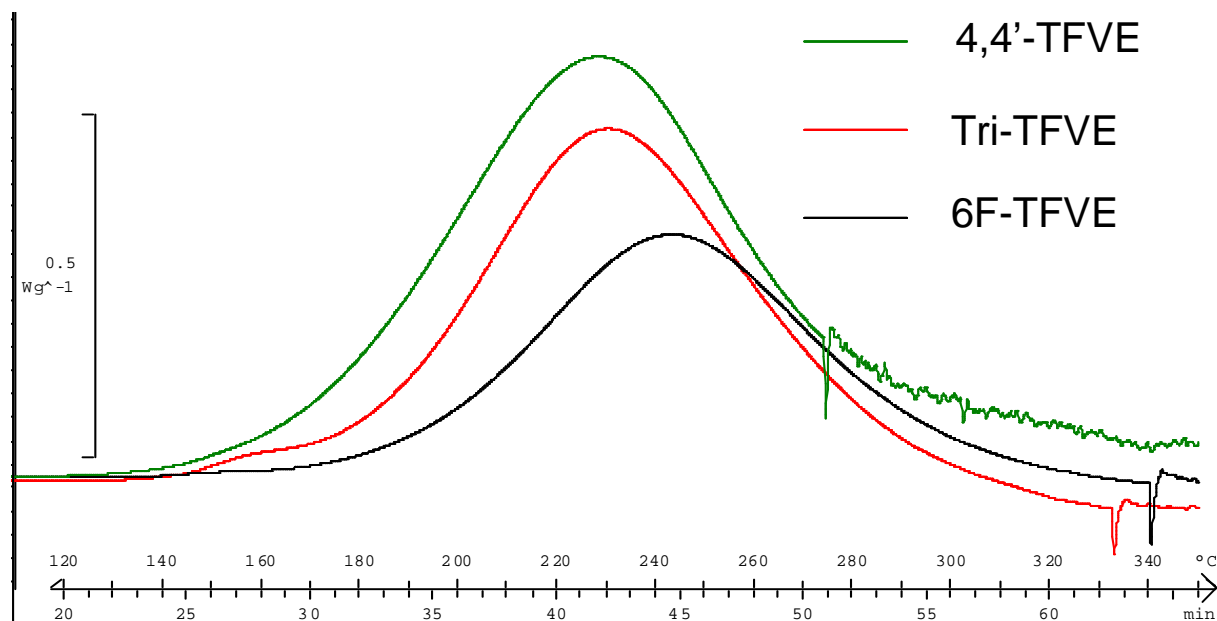


Figure 1. Schéma de la formation d'un réseau à partir de monomère di et trifonctionnel

Pour l'élaboration de tels réseaux, un monomère tris-TFVE (1,1,1-tris-4-trifluorovinylphénylthane) et deux monomères bis-TFVE (le 4,4'-TFVE et le 6F-TFVE) ont été utilisés. Les analyses DSC de ces trois monomères, superposées en Figure 2, ont permis de déterminer leurs températures de début de polymérisation (160 °C, 165 °C et 176 °C respectivement pour le 4,4'-TFVE, le monomère trifonctionnel et le 6F-TFVE). Les résultats obtenus suggèrent des réactivités relativement proches pour ces trois composés.



**Figure 2. Superposition des spectres DSC des monomères 4,4'-TFVE; 6F-TFVE et Tri-TFVE.**

Les différents réseaux réticulés ont été réalisés selon le protocole suivant :

- 1) Synthèse d'un prépolymère PFCB incorporant les monomères di et tri-fonctionnels. Cette réaction est réalisée en solution dans la NMP, à des températures de l'ordre de 170-190°C. L'avancement de la réaction est suivi par RMN du fluor.
- 2) Mise en œuvre par coulée-évaporation de la solution de pré-polymère précédemment synthétisée sur un substrat en verre et post-traitement thermique adapté.

Cette seconde étape est destinée à poursuivre la réaction de polymérisation, puis à progressivement évaporer le solvant de mise en œuvre.

Les membranes ainsi obtenues sont décollées de leur support par immersion dans l'eau.

## I.2. Détermination de l'avancement de la réaction par RMN $^{19}\text{F}$

Les réseaux PFCB obtenus par copolymérisation du 4,4'-TFVE et du tri-TFVE sont insolubles et ne peuvent pas être utilisés lors de l'élaboration d'une membrane par coulée / évaporation. Afin de pouvoir être mis en œuvre par cette méthode, les solutions préparées doivent contenir un prépolymère dont l'avancement est à la fois suffisamment faible pour que le réseau formé soit encore soluble et suffisamment élevé pour que la viscosité de la solution permette son dépôt sur la plaque de verre. Le taux de conversion des fonctions TFVE, qui peut être déterminé par RMN du fluor, doit donc être contrôlé lors de cette étape.

La structure de l'oligomère réticulé obtenu lors de la première étape est représentée Figure 3. Les rapports de x et y dépendent de la proportion des monomères engagés dans la réaction. La valeur de n dépend quant à elle de l'avancement de la réaction

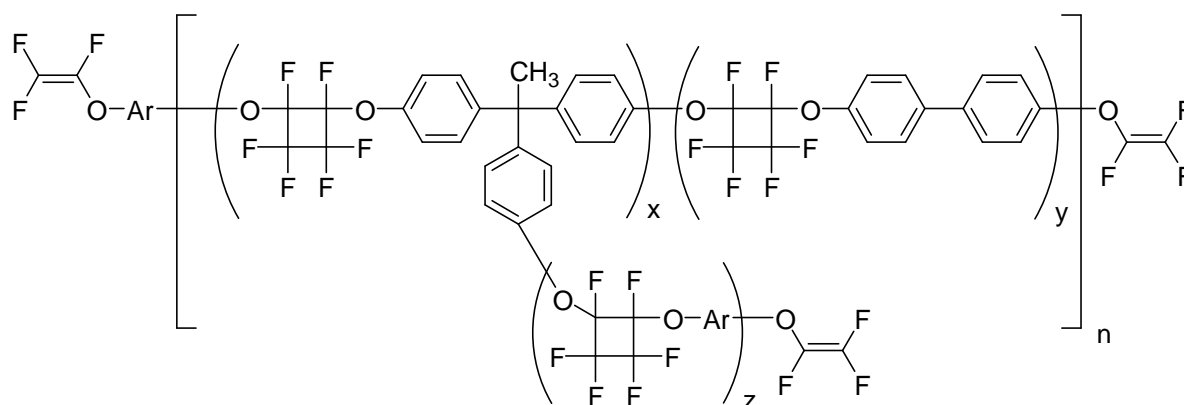
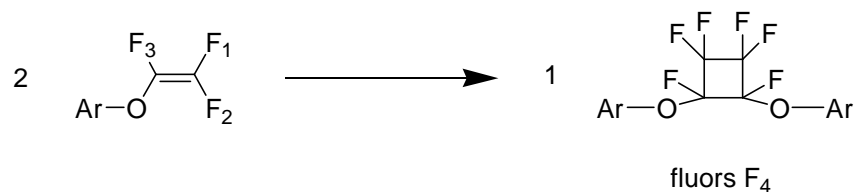


Figure 3. Structure d'un réseau obtenu par copolymérisation du tri-TFVE et du 4,4'-TFVE.

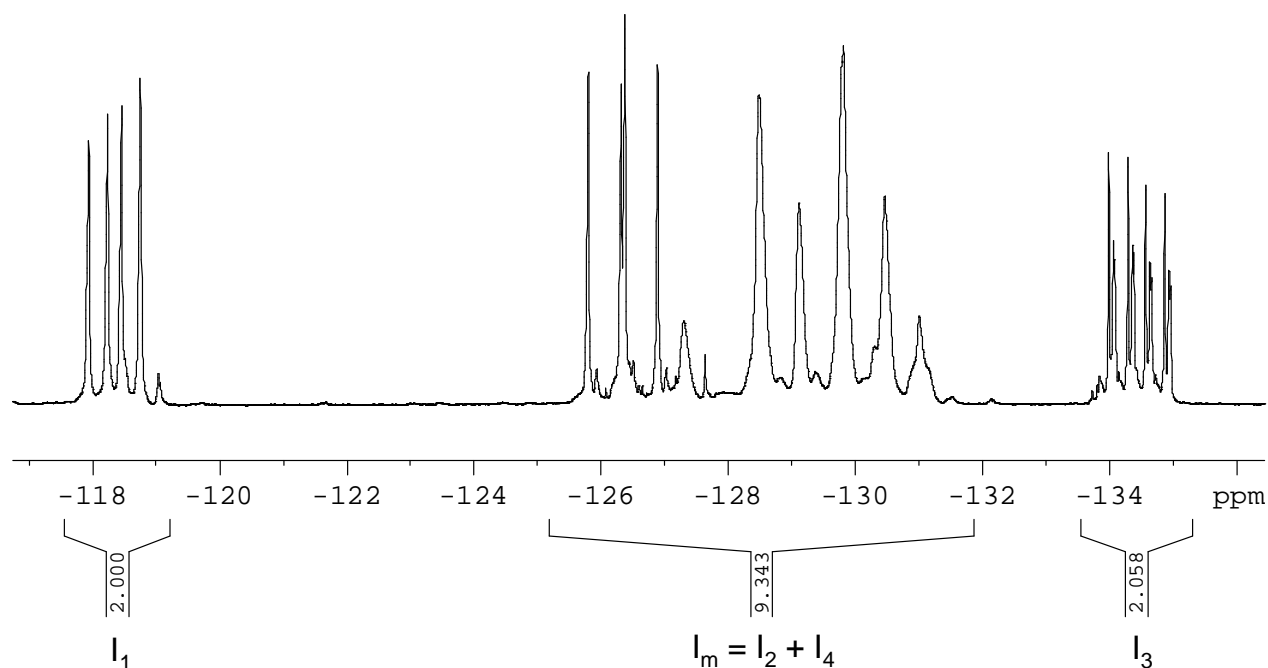
Quel que soit le substrat aromatique considéré (di et tri-fonctionnel), l'avancement de la réaction  $\xi$  peut être simplement calculé en comparant la proportion des atomes de fluor présents dans les cycles perfluorocyclobutanes formés et ceux identifiés comme appartenant à des fonctions TFVE n'ayant pas réagi (Figure 4).





**Figure 4. Conversion des fonctions TFVE en hexafluorocyclobutanes**

La valeur des intégrales des fluors 1, 2 et 3 est respectivement appelée  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$ . Quels que soient les comonomères utilisés, les pics caractéristiques des TFVE se superposent entre - 117 et - 120 ppm pour les fluors  $\text{F}_1$ , - 124 et - 128 ppm pour les fluors  $\text{F}_2$  et - 133 et - 136 ppm pour les fluors  $\text{F}_3$ . Ainsi  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  correspondent respectivement à la valeur des intégrales des fluors  $\text{F}_1$ ,  $\text{F}_2$  et  $\text{F}_3$  de tous les comonomères présents. La valeur de l'intégrale de l'ensemble des atomes de fluor  $\text{F}_4$  contenus dans les motifs hexafluorocyclobutanes est appelée  $I_4$ . Sur le spectre RMN, les signaux de ces fluors se superposent partiellement avec ceux de  $\text{F}_2$ . L'intégrale correspondant à l'ensemble du motif est appelée  $I_m$  (Figure 5).



**Figure 5. Attribution des intégrales  $I_1$ ,  $I_3$  et  $I_m$  sur un spectre de RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ) pour le calcul de l'avancement de la polycondensation.**

$$\text{nombre de cycles formés} = \frac{\text{nombre de fluors dans les cycles hexafluorocyclobutanes}}{6} \propto \frac{I_4}{6}$$

$$\text{nombre de fonctions TFVE initiales} \propto \frac{I_m + I_1 + I_3}{3}$$

( $\alpha$  = « proportionnel à »)

$$\xi = \frac{\text{nombre de cycles formées}}{\frac{\text{nombre de fonctions TFVE initiales}}{2}} = \frac{\frac{I_4}{6}}{\frac{I_m + I_1 + I_3}{6}} = \frac{I_4}{I_m + I_1 + I_3}$$

Or, sur le spectre :  $I_m = I_4 + I_2$

et :  $I_1 = I_2 = I_3$

L'avancement est alors calculé selon la relation :  $\xi = \frac{I_m - I_1}{I_m + 2 \times I_1}$

Une étude préliminaire a permis d'établir que des taux d'avancement de l'ordre de 40 à 80 % sont compatibles avec une mise en œuvre de ces prépolymères par coulée-évaporation. En effet, dans ces conditions, les oligomères restent d'une part solubles dans le solvant réactionnel et d'autre part ont une viscosité suffisante pour permettre d'obtenir des films dont l'épaisseur finale est d'environ 150 - 200  $\mu\text{m}$ .

### I.3. Synthèse et caractérisation de réseaux PFCB

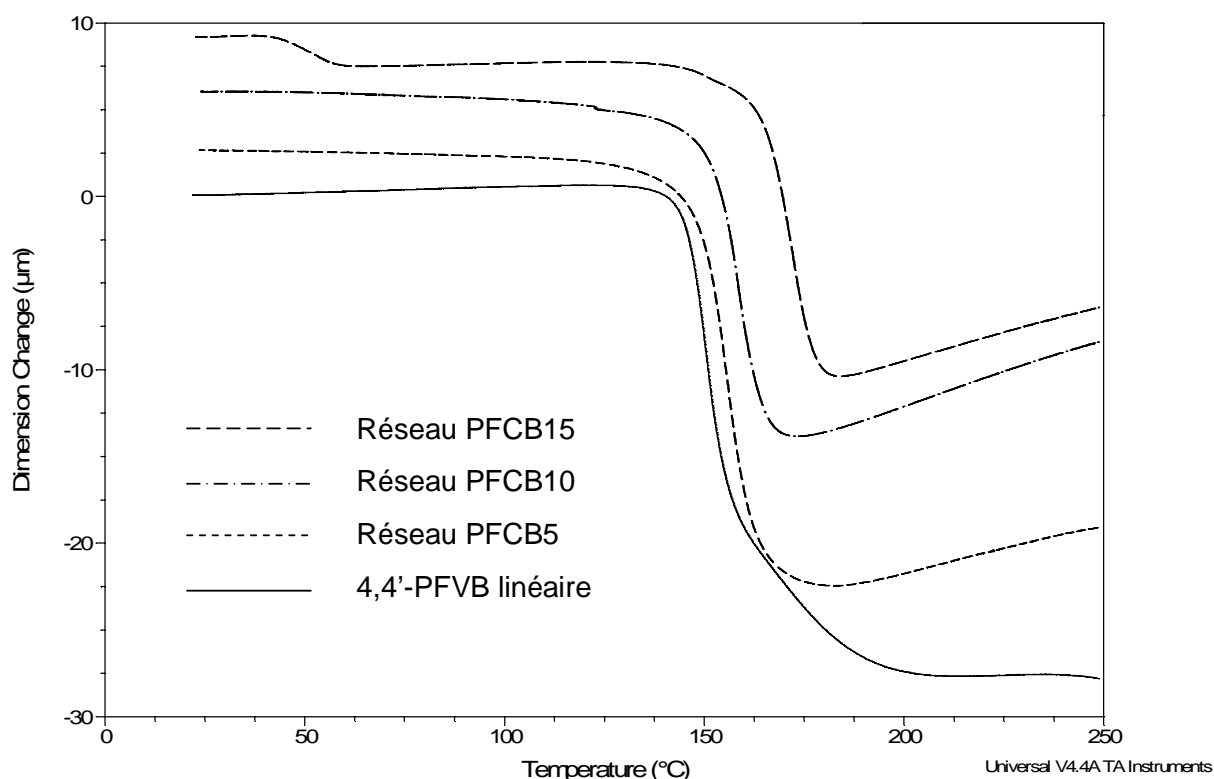
Différents types de structures PFCB réticulées ont été synthétisées, soit en faisant varier la nature chimique des monomères impliqués (plus particulièrement la nature du monomère bis-(trifluorovinyléther), le 4,4'-TFVE et le 6F-TFVE), soit en incorporant des taux variables (5%, 10%, 15% molaires) de monomère trifonctionnel (1,1,1-tris-4-trifluorovinylphényléthane).

Les membranes de réseau PFCB ont été réalisées à partir de prépolymères dont l'avancement était de 70 %. Par ailleurs, il a été montré que la nature du cycle thermique final avait une influence capitale sur les propriétés mécaniques des réseaux. Une post-polymérisation sur la

plaque de verre d'une nuit à 180°C du prépolymère ne semble pas suffisante (obtention de membranes cassantes), alors qu'un chauffage de 12 heures à 180°C suivi d'un recuit de 2 heures à 220°C permet d'obtenir des matériaux ayant une bonne cohésion mécanique. Cette observation suggère que, dans le premier cas, le taux de conversion des fonctions TFVE n'était pas suffisant. L'ensemble des réseaux PFCB décrits dans ce travail a été élaboré avec le dernier cycle thermique.

Les propriétés thermiques de ces réseaux ont été évaluées par différentes techniques (DSC, TMA). La DSC ne semble pas adaptée à l'étude de ces matériaux dans la mesure où aucune température de transition vitreuse n'a pu être mise en évidence par cette méthode. En revanche, une analyse thermomécanique (TMA) a permis de visualiser des changements de comportement du matériau (modification dimensionnelle de l'échantillon sous l'effet d'une sollicitation mécanique) en fonction de la température. Cette transition thermomécanique (appelée  $T_a$ ) est fortement liée au phénomène de transition vitreuse. Les thermogrammes obtenus ainsi que celui du polymère PFCB linéaire obtenu à partir du 4,4'-TFVE sont superposés sur la Figure 6. De façon logique, l'incorporation de taux croissants de monomère trifonctionnel se traduit par une légère augmentation de la température de « ramollissement » du matériau (145 °C, 149 °C, 153 °C et 164 °C respectivement pour 0 %, 5 %, 10 % et 15 % en monomère trifonctionnel).

Toutefois, la membrane formée à partir du réseau contenant 15 % de monomère trifonctionnel est relativement fragile, probablement à cause de la rigidification de la structure.



**Figure 6. Superposition des thermogrammes obtenus par TMA des réseaux contenant 15, 10 et 5 % en monomère trifonctionnel et du 4,4'-PFCB.**

Nous avons donc choisi de poursuivre l'étude des réseaux semi-interpénétrés à partir de réseaux PFCB comportant de faibles proportions (5 et 10 %) de monomère trifonctionnel.

D'autre part, les réseaux obtenus en copolymérisant le monomère trifonctionnel et le monomère 6F-TFVE ont conduit à la formation de réseaux friables, sans cohésion mécanique. Une des hypothèses permettant d'expliquer ce résultat provient de la température de début de polymérisation du 6F-TFVE (176 °C) par rapport à celle du monomère trifonctionnel (165 °C). On peut supposer que dans les conditions de polymérisation utilisées, le monomère trifonctionnel réagisse préférentiellement sur lui-même plutôt que sur le 6F-TFVE conduisant à une structure particulièrement rigide. Dans ce cas, le manque de flexibilité du matériau serait à l'origine de l'aspect cassant de la membrane.

Par ailleurs, des membranes ayant des compositions identiques à celles décrites précédemment ont été élaborées à partir d'un prépolymère dont l'avancement au moment de

sa mise en œuvre par coulée/évaporation était de 40 %. Les réseaux ainsi obtenus présentent les mêmes températures de relaxation thermomécaniques et diffèrent uniquement par leur épaisseur. Par exemple, l'épaisseur d'une membrane de PFCB10 élaborée à partir d'un prépolymère dont l'avancement est de 40 % n'est que de 80  $\mu\text{m}$  alors qu'avec un avancement de 70 %, les membranes obtenues ont une épaisseur de 210  $\mu\text{m}$ .

## II. SYNTHÈSE D'UN POLY ARYL ETHER CÉTONE SULFONE

Le polymère linéaire conducteur ionique utilisé pour l'élaboration de réseaux semi-IPN est un polyaryl éther cétone sulfoné (sPEEK). Celui-ci est synthétisé par substitution nucléophile aromatique. L'incorporation des fonctions sulfoniques sur le polyarylether se fait par polymérisation directe d'un monomère sulfoné (4,4'-difluorobenzophénone sulfonée) obtenu selon un protocole similaire à celui décrit par Wang et al.[1]. La réaction de polycondensation se fait en utilisant la 4,4'-difluorobenzophénone et le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)hexafluoropropane (bisphénol 6F) dans un solvant polaire et aprotique (le DMSO) et en présence d'une base, le  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Figure 7)[1, 2].

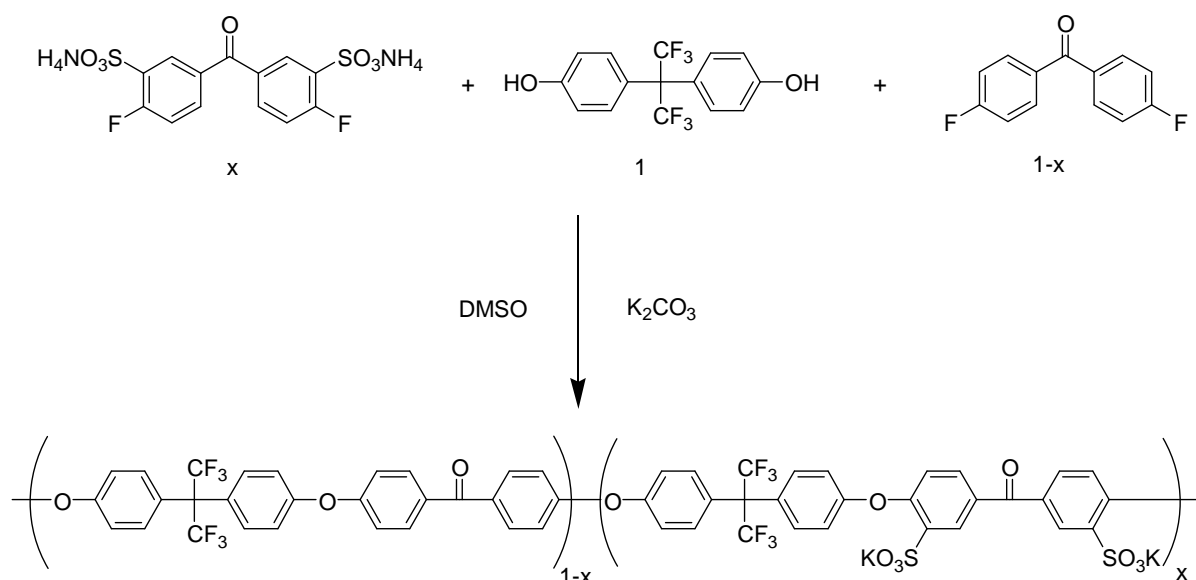


Figure 7. Schéma de synthèse du sPEEK

Comme lors de la synthèse des PFCB linéaires sulfonés, la CEI du polymère final peut être aisément contrôlée en fonction de la proportion initiale de monomère sulfoné incorporée au

mélange réactionnel. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de synthétiser un polymère de CEI égale à  $1,6 \text{ méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette CEI est suffisamment élevée pour permettre aux sPEEK synthétisés d'avoir des propriétés de conductivité intéressantes ( $80 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $80^\circ \text{C}$ [2]) tout en restant insolubles dans l'eau, même à des températures élevées. Cependant, ces polymères possèdent des propriétés de gonflement élevées en milieu humide (70 % à  $80^\circ \text{C}$ [2]) ce qui limite leur utilisation en tant que pile à combustible. L'élaboration de structures semi-IPN contenant ces polymères est destinée à montrer l'avantage de ces matériaux.

La structure du polymère est confirmée par RMN du proton (Figure 8)[2]. L'incorporation du monomère sulfoné dans la chaîne macromoléculaire est mise en évidence par la présence d'un singulet à 8,25 ppm correspondant aux protons H-9 et H-9'.

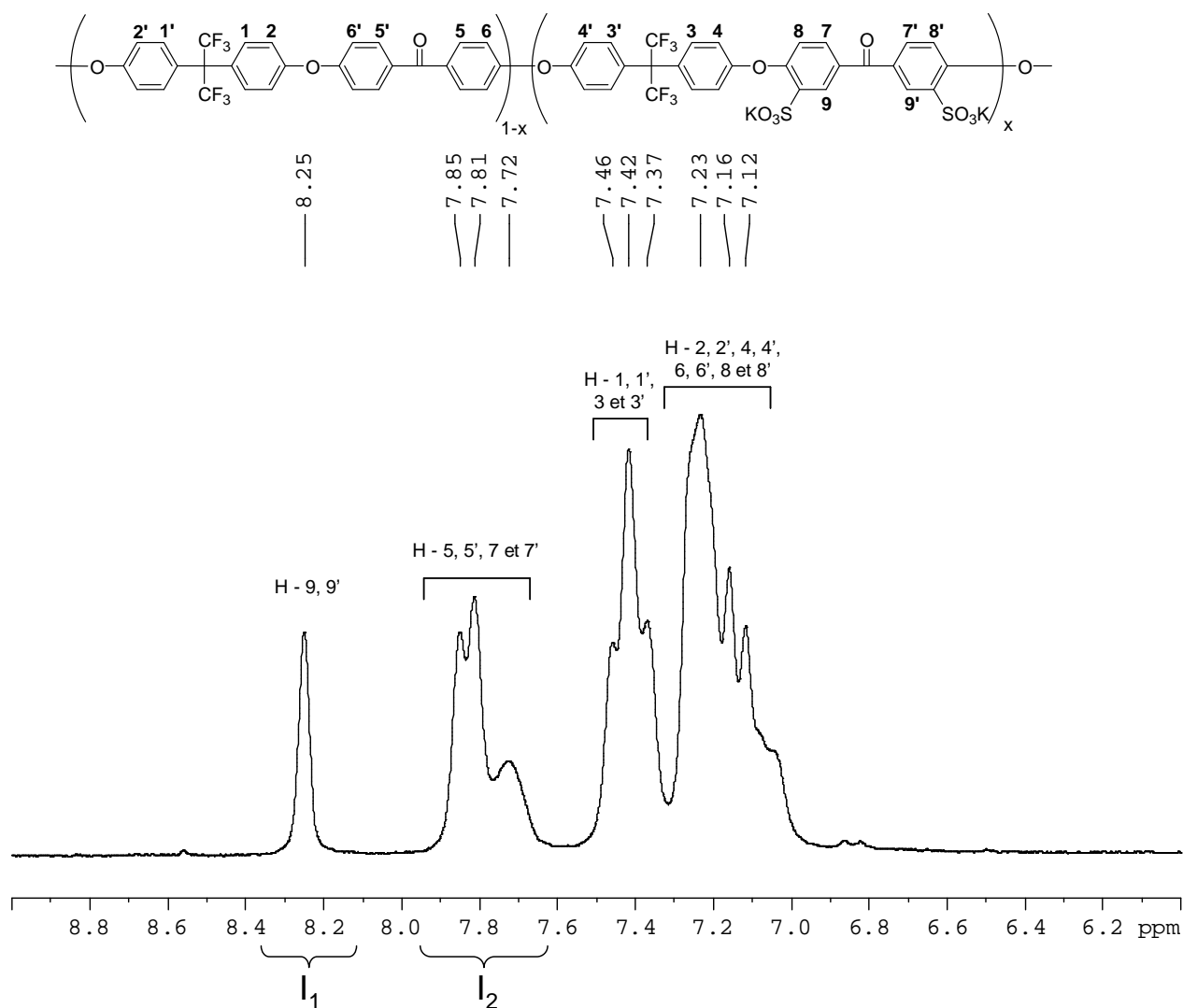


Figure 8. Spectre de RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) du sPEEK dans la zone aromatique.

D'après ce spectre, le taux de fonctions sulfoniques effectivement incorporées dans le polymère peut être calculé selon la relation suivante :

$$CEI = \frac{2 \times I_1}{I_1 \times M_{\text{motif sulfoné}} + \frac{I_2 - I_1}{2} \times M_{\text{motif non sulfoné}}} \times 1000$$

avec  $M_{\text{motif sulfoné}} = 674,54 \text{ g.mol}^{-1}$

et  $M_{\text{motif non sulfoné}} = 514,42 \text{ g.mol}^{-1}$

La valeur expérimentale obtenue ( $1,576 \text{ méqH}^+.\text{g}^{-1}$ ) est en bon accord avec la valeur théorique attendue ( $1,6 \text{ méqH}^+.\text{g}^{-1}$ ). Par ailleurs, un dosage acido-basique a permis de confirmer ce résultat ( $1,593 \text{ méqH}^+.\text{g}^{-1}$ ).

Les sPEEK synthétisés ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC : size exclusion chromatography). Des valeurs « vraies » des masses molaires moyennes en nombre ( $\overline{Mn}$ ) et en poids ( $\overline{Mw}$ ) ont pu être déterminées grâce à un système équipé de triple détection (réfractomètre, diffusion de la lumière et viscosimètre), le  $\frac{dn}{dc}$  ayant été mesuré dans les conditions d'analyse. L'ensemble de ce travail de thèse a été réalisé à partir d'un lot unique de polymère ( $\overline{Mn} \geq 30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $\overline{Mw} \geq 45\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Le sPEEK peut être mis en œuvre sous forme de membranes par coulée-évaporation, à partir de solutions de polymère (dans la NMP à 20 % en masse) sous forme sel de potassium (forme obtenue à l'issue de la polymérisation). Les fonctions acides sont régénérées ultérieurement par réacidification du polymère, la membrane étant immergée dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2M) pendant une nuit.

Les propriétés conductrices du sPEEK ont été étudiées (conductivité de  $127 \text{ mS.cm}^{-1}$  à  $90^\circ\text{C}$  pour le sPEEK d'une CEI  $1,6 \text{ méqH}^+.\text{g}^{-1}$  synthétisé pour cette étude). Cependant, le fonctionnement d'une pile utilisant une telle membrane est limité par ses trop fortes propriétés de gonflement. Une immersion dans l'eau à  $85^\circ\text{C}$  entraîne un gonflement de 128 %.

La stabilité thermique de ce polymère a été analysée par ATG, sous atmosphère oxydante (air). Le thermogramme obtenu (disponible en annexe) met en évidence deux types de

dégradations principales. La première apparaît à partir de 279 °C et correspond à un phénomène de désulfonation du polymère. Un second phénomène qui se produit à partir de 460 °C est attribuable à une dégradation du squelette macromoléculaire.

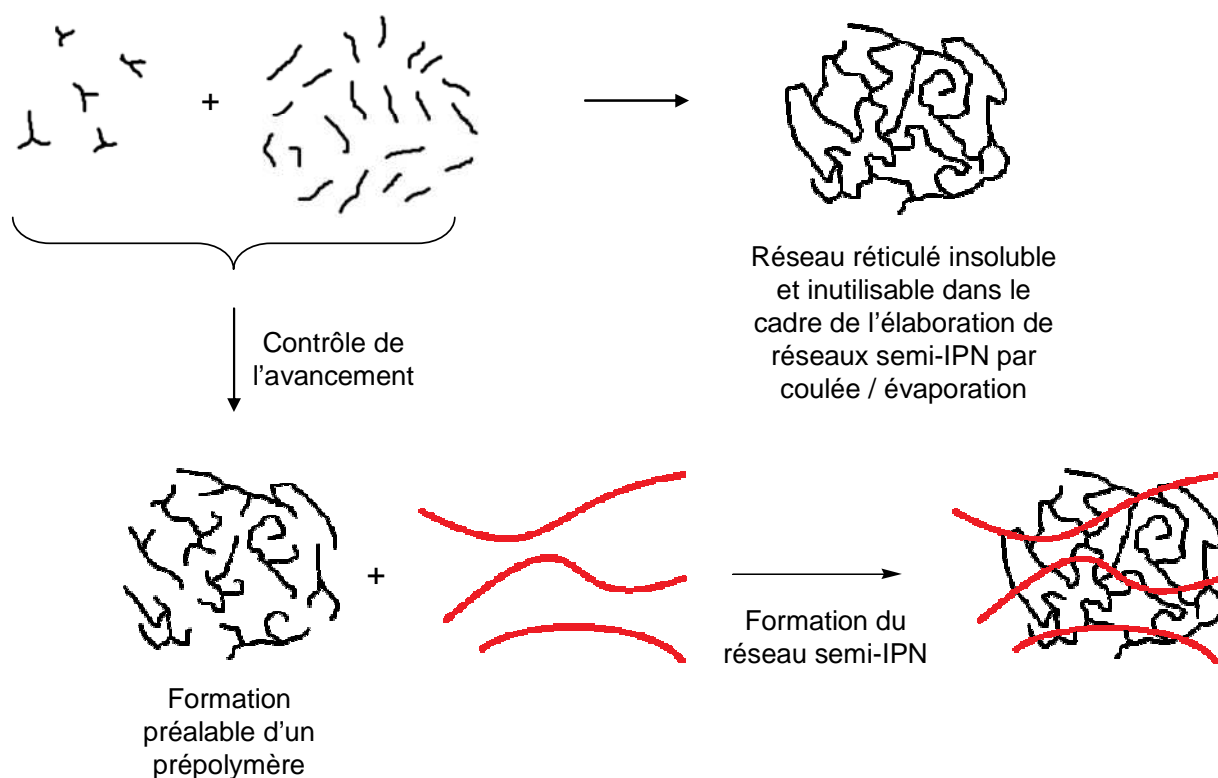
Trois techniques différentes ont été utilisées pour évaluer la température de transition vitreuse de ce polymère. La valeur déterminée par DSC est de 208 °C. Les transitions thermomécaniques relatives à cette  $T_g$  déterminées par TMA et DMA sont respectivement de 209 °C et 249 °C. Les thermogrammes de ces analyses sont disponibles en annexe.



### III. ELABORATION DE RESEAUX SEMI-INTERPENETRES

#### III.1. Méthode de synthèse

La réaction entre les monomères di et tris-TFVE conduisant à un matériau insoluble, la formation préalable du réseau réticulé PFCB est inadaptée à l'élaboration des semi-IPN par coulée / évaporation. Les différents réseaux semi-interpénétrés ont donc été élaborés par formation du réseau PFCB en présence du sPEEK précédemment synthétisé.



**Figure 9.** Schéma de synthèse d'un réseau semi interpénétré à partir d'un polymère linéaire (le sPEEK) en rouge et de monomères TFVE di et trifonctionnels en noir.

Pour ce faire, comme décrit précédemment lors de l'élaboration de réseaux PFCB, un prépolymère PFCB a été synthétisé en solution à partir des deux monomères (Figure 9). Lors de cette étape, un suivi minutieux de la polymérisation par RMN du fluor a permis de poursuivre la réaction de cycloaddition jusqu'à un taux de conversion donné (45 ou 70 %). Dès lors, un mélange intime de ce milieu réactionnel a pu être réalisé avec la solution de sPEEK préalablement préparée (solution à 20 % en masse du polymère sulfoné contenant des fonctions sulfoniques sous forme de sel sulfonate de potassium). Différentes proportions de

cette solution d'ionomère ont été incorporées de façon à faire varier le taux de fonctions conductrices protoniques dans le réseau semi-IPN final. Après mise en œuvre par coulée-évaporation de ce mélange, un recuit de 12 heures à 180 °C suivi de deux heures à 220 °C sous atmosphère inerte a permis de poursuivre la polycondensation des fonctions TFVE et d'obtenir des réseaux semi-interpénétrés sous forme de fines membranes.

En faisant varier différents paramètres comme la nature des monomères bis-TFVE impliqués (4,4'-TFVE ou 6F-TFVE), le taux d'agent de réticulation tri-TFVE, le taux de conversion des fonctions TFVE du prépolymère formé et la proportion en sPEEK, 18 réseaux semi-IPN ont été élaborés. Leurs caractéristiques ainsi que les acronymes les désignant sont répertoriés dans le Tableau 1.

Un avancement de 70 % a été choisi. Néanmoins, certains essais ont été réalisés avec des prépolymères moins avancés (45 % de conversion des fonctions TFVE) afin de constater une éventuelle influence sur l'homogénéité du matériau.

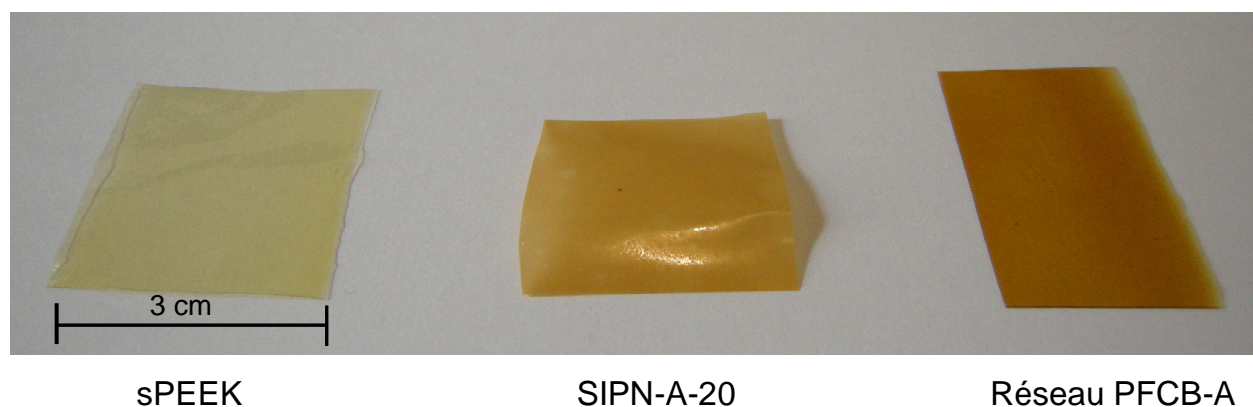
Monomère bis TFVE	taux de monomère trifonctionnel	avancement	nom du réseau	% PFCB	CEI (méqH <sup>+</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Acronyme
4,4'-TFVE	5	70	A	5	1,51	SIPN-A-05
				10	1,43	SIPN-A-10
				20	1,26	SIPN-A-20
				30	1,1	SIPN-A-30
				40	0,94	SIPN-A-40
	10	70	B	5	1,51	SIPN-B-05
				10	1,43	SIPN-B-10
				20	1,26	SIPN-B-20
				30	1,1	SIPN-B-30
				40	0,94	SIPN-B-40
	10	45	C	10	1,43	SIPN-C-10
				20	1,26	SIPN-C-20
				30	1,1	SIPN-C-30
				40	0,94	SIPN-C-40
6F-TFVE	10	70	D	10	1,43	SIPN-D-10
				20	1,26	SIPN-D-20
				30	1,1	SIPN-D-30
				40	0,94	SIPN-D-40

Tableau 1. Récapitulatifs des réseaux semi-IPN élaborés.

### III.2. Morphologie des membranes

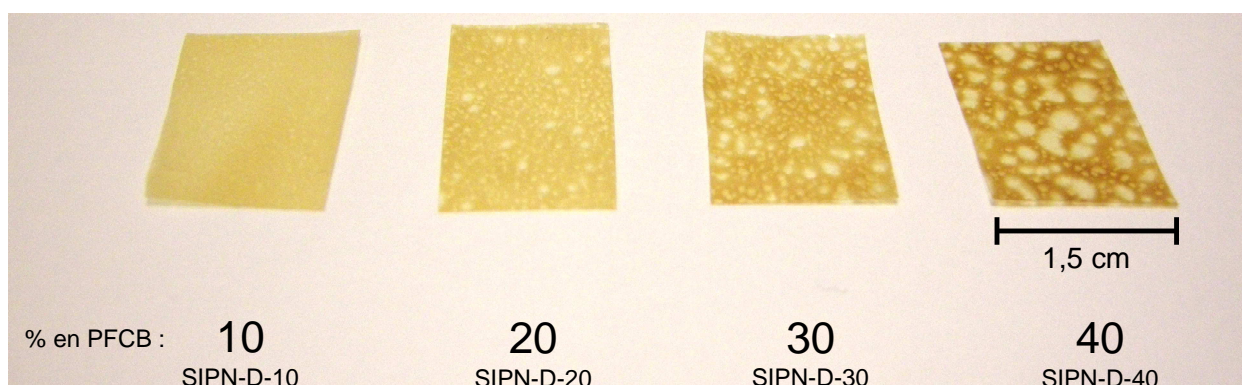
A l'échelle macroscopique, des différences d'aspect significatives sont observées sur les membranes obtenues.

Les membranes constituées d'un réseau semi-IPN contenant de faibles taux en réseau fluoré sont souples, fines et homogènes (Photo 1). L'épaisseur de ces membranes varie de 45  $\mu\text{m}$  à 90  $\mu\text{m}$ .



**Photo 1.** Photographie de membranes de sPEEK (à gauche), d'un réseau PFCB réticulé (PFCB-A, à droite) ainsi que d'un réseau semi-IPN élaboré à partir de ces deux structures (SIPN-A-20, au centre).

Lorsque la proportion en réseau réticulé PFCB est plus importante, des ségrégations de phases, visibles à l'échelle macroscopique, apparaissent sur les membranes obtenues. Il s'est également avéré que pour chaque prépolymère considéré, plus la proportion en réseau PFCB est élevée, plus la taille des zones hétérogènes (présence de nodules) est importante (Photo 2).



**Photo 2.** Echantillons des membranes élaborées à partir de la solution de sPEEK et du prépolymère contenant le 6F-TFVE (réseau D). Evolution de l'aspect en fonction du taux de réseau perfluoré incorporé dans la membrane.

Il est probable que cette hétérogénéité provienne de la faible affinité chimique entre les deux structures du réseau, l'une étant fluorée (hydrophobe et peu sensible aux liaisons de Van der Waals) et l'autre étant ionique et hydrophile. En effet, la ségrégation de phase dans les réseaux semi-INP est un phénomène connu. La démixtion des différentes structures du réseau dépend notamment de leur proportion, de leur affinité chimique et des conditions de mise en œuvre[3]. Parmi les différentes études relatives à l'élaboration de semi-IPN comportant du sPEEK, certains auteurs mentionnent des matériaux relativement homogènes[4] alors que pour des proportions en réseau relativement importantes d'autres auteurs décrivent des ségrégations macroscopiques[5]. Lors de l'étude de semi-IPN à base d'un polysulfone sulfoné réticulé et d'un polyéther sulfone linéaire, Kwon et al.[6] ont constaté des hétérogénéités macroscopiques (visibles à l'œil nu) lorsque les fonctions sulfoniques étaient sous forme sel de sodium, alors qu'elles ne sont visibles que microscopiquement sous forme de sel d'ammonium quaternaire. Ils ont de plus mis en évidence que lors de l'évaporation du solvant, la démixtion des deux structures était favorisée par de hautes températures (plus importante à 140 °C qu'à 60 °C).

La faible affinité entre les réseaux PFCB et le sPEEK, accentuée par la présence de fonctions sulfoniques sous forme sel de potassium, et les hautes températures d'élaboration des membranes (180 puis 220 °C) sont donc des conditions qui sont susceptibles de favoriser le phénomène de démixtion des deux structures et d'expliquer la morphologie des membranes obtenues.

Un test de solubilité de ces échantillons dans la NMP confirme par ailleurs que la matrice des réseaux, soluble, est principalement constituée de sPEEK (ceci est confirmé en RMN  $^{19}\text{F}$  par la présence d'un large pic à - 63,58 ppm et l'absence des signaux des PFCB) alors que les nodules, insolubles, sont principalement composés de réseau PFCB réticulé.

### ***III.2.1. Influence de la composition chimique***

Outre la proportion en réseau PFCB incorporé, la nature de celui ci a une influence sur l'homogénéité d'un réseau semi-IPN. En effet, pour un taux en monomère trifonctionnel constant (10 %), la comparaison des SIPN-B-20, B-30 et B-40 avec respectivement les SIPN-D-20, D-30 et D-40 met en évidence une ségrégation de phase plus importante (par

rapport à la taille des nodules) pour les réseaux contenant le monomère 6F-TFVE que pour ceux contenant le monomère 4,4'-TFVE. Cette constatation n'est pas surprenante dans la mesure où, le nombre d'atomes de fluor portés par le monomère 6F-TFVE étant supérieur, son caractère hydrophobe est renforcé et permet d'expliquer la plus forte hétérogénéité observée.

La comparaison entre les réseaux élaborés à partir du prépolymère A (5 % en monomère trifonctionnel) et du prépolymère B (10 % en monomère trifonctionnel) indique que la ségrégation de phase est d'autant plus importante que la réticulation du réseau est élevée.

### ***III.2.2. Influence de l'avancement du prépolymère PFCB***

La série de membranes élaborées à partir du réseau C a une composition chimique rigoureusement identique à celle obtenue avec le réseau B (utilisation du monomère 4,4'-TFVE et de 10 % en monomère trifonctionnel). La seule différence entre ces deux séries réside dans le taux de conversion des fonctions TFVE lors de la mise en œuvre des membranes. L'avancement du prépolymère B est de 70 % alors que celui de son homologue C est de 45 %. Alors que les conditions de dépôt sont analogues, les membranes obtenues à partir du prépolymère C se sont « condensées » et sont très épaisses (135 - 140  $\mu\text{m}$ ). Une membrane pour laquelle aucune prépolymérisation n'a été effectuée a par ailleurs été élaborée. Les trois membranes d'une même composition sont présentées sur la Photo 3.



Avancement = 0%



Avancement = 45%



Avancement = 70%

**Photo 3.** Photographies des membranes de même composition chimique (60 % en sPEEK et 40 % en réseau PFCB) qui diffèrent par le taux d'avancement des prépolymères qui y sont intégrés au moment du dépôt.

La morphologie macroscopique des membranes obtenues confirme que le taux d'avancement du prépolymère incorporé a une importance capitale sur les propriétés des membranes semi-IPN et montre la nécessité de contrôler l'avancement lors des prépolymérisations. Ceci peut s'expliquer par la différence d'affinité entre le sPEEK et les oligomères PFCB. Cette différence d'affinité est plus accentuée avec des oligomères de plus hautes masses (avancement de 70 %) qu'avec des oligomères d'une très faible masse (avancement de 45 %). Ainsi, certains auteurs préconisent l'incorporation d'oligomères de faibles masses molaires pour empêcher des ségrégations de phase trop importantes dans des réseaux semi-IPN[6]. On peut supposer que dans les mélanges contenant des oligomères plus avancés, les phénomènes qui se produisent sont successivement : 1) démixtion des différentes macromolécules lors de l'évaporation progressive du solvant, 2) obtention d'une structure pré-organisée de la membrane « figée » par la matrice sPEEK, 3) réticulation des fonctions TFVE restantes au sein des nodules PFCB déjà formés. A l'inverse, avec des oligomères moins avancés et donc moins sujets à une démixtion, l'ordre chronologique probable des phénomènes est : 1) obtention d'une membrane macroscopiquement homogène « figée » par la matrice sPEEK lors de l'évaporation du solvant, 2) réticulation des fonctions TFVE restantes entre les chaînes de sPEEK.

Un compromis doit donc être trouvé entre un avancement trop faible qui conduit à des matériaux épais et fragiles et un avancement trop important qui conduit à des ségrégations macroscopiques trop importantes.

### III.3. Analyses thermiques

#### III.3.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique de l'ensemble des matériaux (une fois réacidifiés) obtenus a été étudiée par ATG, sous atmosphère inerte. A titre d'exemple, les thermogrammes d'une série de réseaux semi-IPN sont représentés sur la Figure 10.

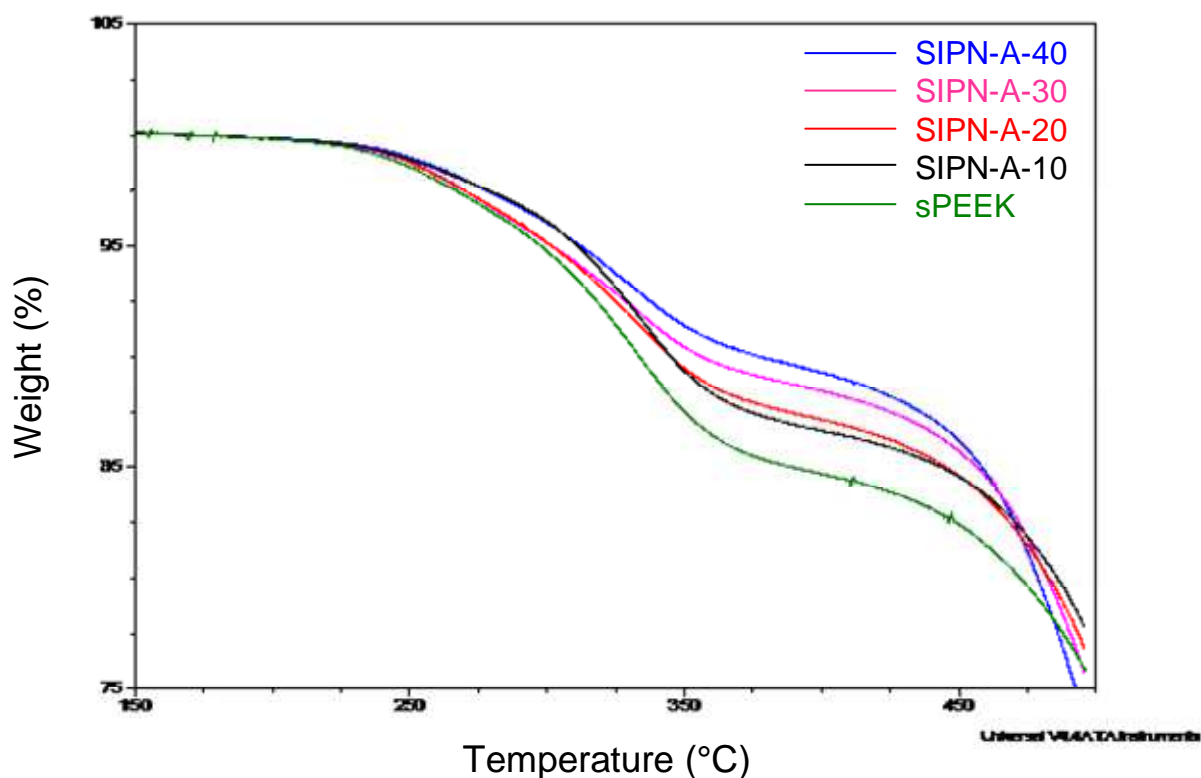


Figure 10. ATG des membranes obtenues avec le réseau A

Deux phénomènes de dégradation apparaissant dans deux gammes de températures différentes sont identifiables. Une première perte de masse apparaissant entre 252 et 286 °C est attribuable à la désulfonation du polyaryléther sulfoné (la température de début de

désulfonation du sPEEK est de 279 °C). L'incorporation en proportions croissantes de sPEEK se traduit par une augmentation de la perte de masse enregistrée dans ce domaine de températures. Une seconde perte de masse se produit à des températures beaucoup plus élevées ( $T > 430$  °C) : il s'agit très probablement de la dégradation du squelette du poly(perfluorocyclobutane) et/ou du PEEK.

Par ailleurs, aucune différence significative de comportement n'a pu être mise en évidence lors d'analyses réalisées sous atmosphère oxydante, ce qui atteste de la bonne thermostabilité des semi-IPN analysés.

### ***III.3.2. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)***

Bien qu'il ait été possible de déterminer une température de transition vitreuse du sPEEK en DSC, aucune transition thermique n'a en revanche pu être observée par cette technique lors de l'analyse des réseaux semi-IPN, quelle que soit la structure du matériau considéré. Ce résultat suggère que l'incorporation d'un réseau PFCB - si faible soit-elle (5 %) - dans une matrice polyaryléther sulfonée rigidifie considérablement le système, les relaxations du matériau sous l'effet thermique étant alors trop faibles pour être détectées.

### ***III.3.3. Analyses thermomécaniques (TMA)***

Des TMA ont été effectuées sur les membranes acidifiées. Ces analyses permettent de détecter des transitions thermiques qui correspondent à la manifestation thermomécanique de la transition vitreuse. Sur les matériaux contenant plus de 20 % en réseau perfluoré, deux transitions bien distinctes sont visibles. La comparaison des valeurs des transitions des membranes à celles des réseaux réticulés fluorés (respectivement 149 et 153 °C pour les réseaux A et B contenant le monomère 4,4'-TFVE avec 5 et 10 % en monomère trifonctionnel) et à celle du sPEEK ( $T_g$  à 209,6 °C) permettent d'attribuer la première transition à la composante réticulée du matériau et la seconde au sPEEK. Malgré la présence d'une autre macromolécule dans les membranes, les variations des températures de transition mécanique du sPEEK incorporé sont très faibles (les  $T_g$  obtenues sont comprises entre 200 et 217 °C).



Ces analyses montrent toutefois que les réseaux SIPN ne se comportent pas comme des matériaux constitués d'une phase uniforme mais bien comme un mélange de deux entités présentant des ségrégations de phase.

#### ***III.3.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)***

Deux séries de réseaux semi-IPN (SIPN-A et SIPN-B) sous forme acide ont été analysées par analyse mécanique dynamique (DMA), de même que le sPEEK (également sous forme acide) et les réseaux PFCB correspondants. Les analyses ont été réalisées sous flux d'azote, sur une gamme de températures allant de 35 à 300 °C.

La mesure de la force nécessaire à la déformation sinusoïdale imposée permet de suivre l'évolution du module de conservation ( $G'$ ) et du module de perte ( $G''$ ) d'un matériau. Le rapport de ces deux valeurs correspond au facteur d'amortissement ( $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$ ). A titre d'exemples, les courbes représentant les valeurs  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan(\delta)$  du réseau semi-IPN-B-40 en fonction de la température sont reportées Figure 11.

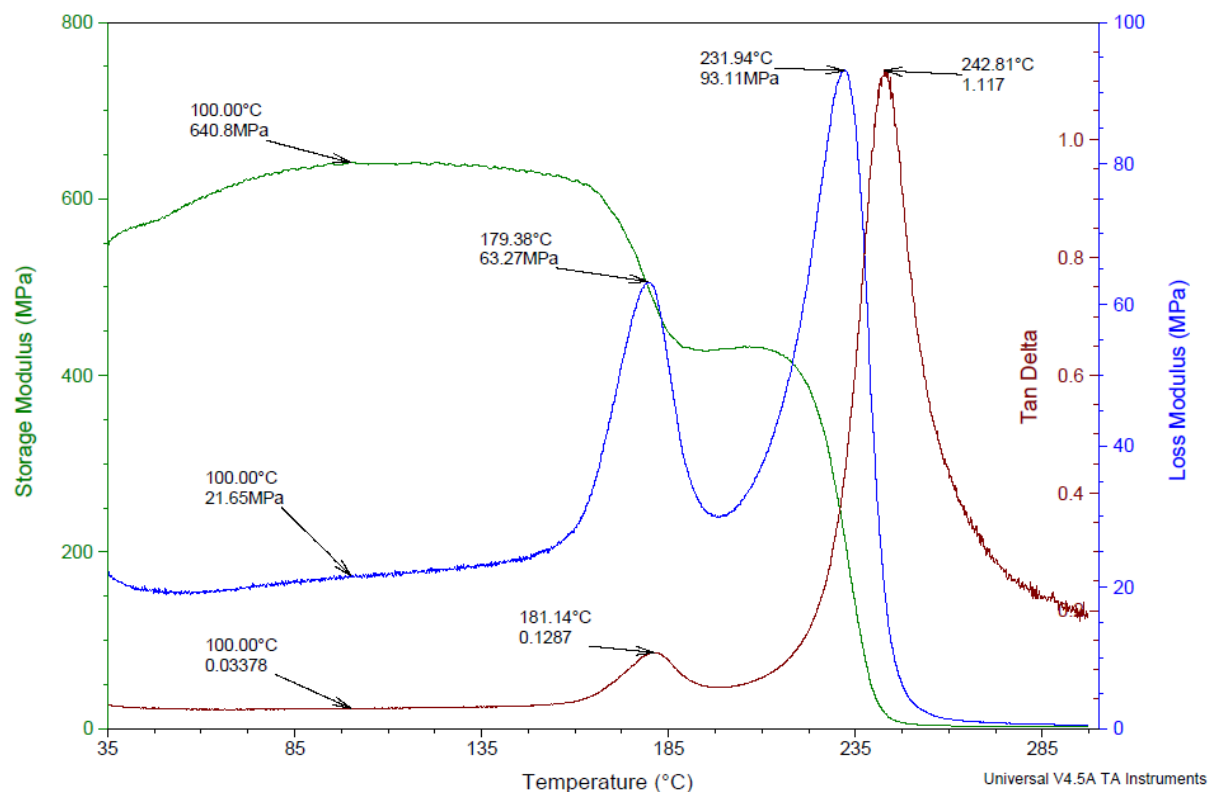
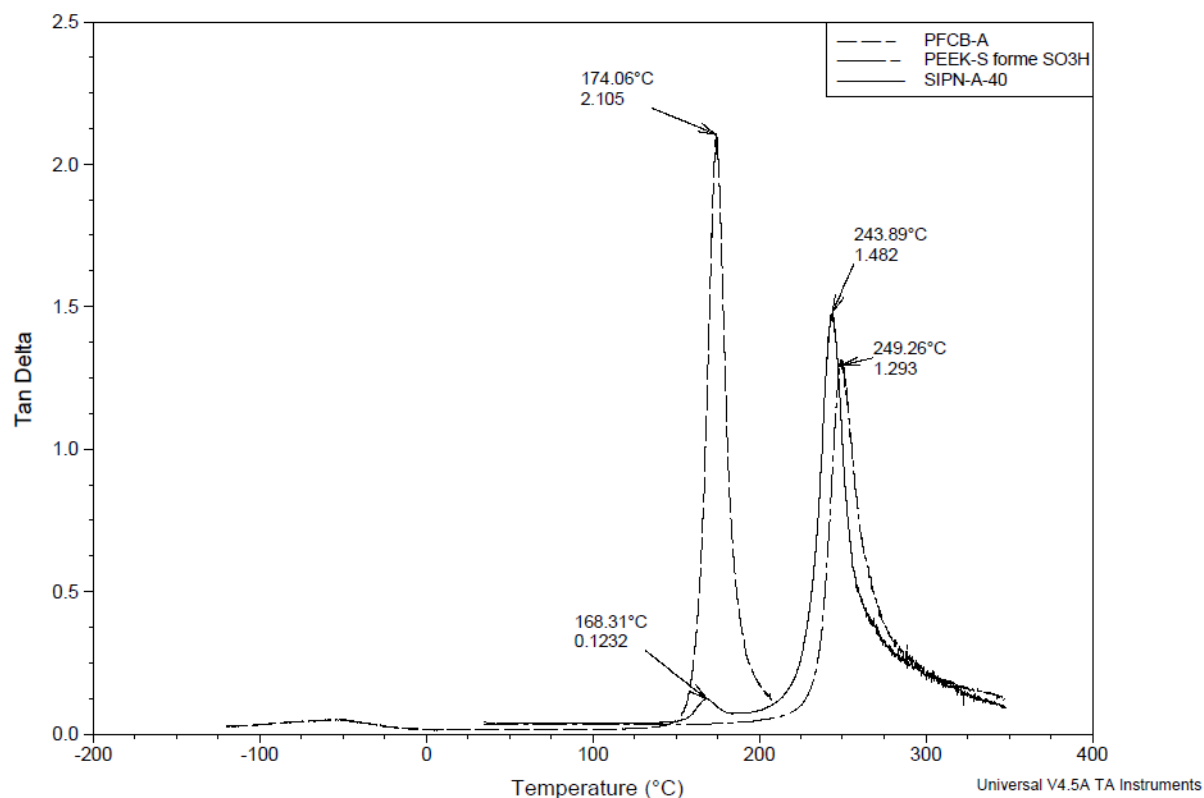


Figure 11. Courbe de  $G'$ ,  $G''$  et  $\tan(\delta)$  du réseau SIPN-B-40 en fonction de la température

La température pour laquelle la courbe de  $\tan(\delta)$  atteint son maximum correspond à un phénomène de relaxation mécanique caractéristique du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique d'un matériau. Cette température, appelée  $T_{\alpha}$ , est liée au phénomène de transition vitreuse ( $T_g$ ) observé par DSC. Elle dépend notamment de la fréquence des sollicitations et est généralement décalée de quelques degrés à quelques dizaines de degrés par rapport à la  $T_g$  déterminée par DSC. L'amplitude du signal de  $\tan(\delta)$  caractéristique de cette relaxation mécanique, renseigne quant à elle sur l'amortissement maximum du matériau, donc sur son aptitude à dissiper de l'énergie.

Les courbes de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température du sPEEK sous forme acide, du réseau A seul et d'un réseau semi-IPN sont présentées Figure 12.



**Figure 12.** Courbe de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température de DMA du SIPN-A-40, du réseau PFCB-A et du sPEEK.

Sur la gamme de températures étudiée, une seule relaxation mécanique est détectée pour les polymères seuls (sPEEK et réseau PFCB-A). Le spectre DMA du réseau SIPN-A-40 présente quant à lui deux pics de relaxation, caractéristiques de la relaxation mécanique de deux phases polymères distinctes. Cette analyse démontre ainsi l'existence d'une démixtion de phase dans les semi-IPN.

Les résultats de ces analyses sont répertoriés dans le Tableau 2.

Nom échantillon	$T_{\alpha 1}$ (°C)	amplitude du 1 <sup>er</sup> pic	$T_{\alpha 2}$ (°C)	amplitude du 2 <sup>nd</sup> pic
sPEEK forme $\text{SO}_3\text{H}$			249,3	1,29
réseau PFCB A	176,7	2,105		
SIPN-A-05	170,9	0,054	245,6	1,59
SIPN-A-10	161,4	0,060	244,2	1,68
SIPN-A-20	159,1	0,062	244,2	1,61
SIPN-A-30	162,7	0,101	245,0	1,47
SIPN-A-40	168,3	0,123	243,9	1,48
réseau PFCB B	187,9	1,946		
SIPN-B-05	178,4	0,069	246,0	1,40
SIPN-B-10	184,1	0,062	247,8	1,31
SIPN-B-20	183,8	0,075	245,7	1,42
SIPN-B-30	184,9	0,104	244,0	1,39
SIPN-B-40	181,1	0,129	242,8	1,12

**Tableau 2.** Récapitulatif des  $T_{\alpha}$  et des valeurs du facteur d'amortissement associées obtenues à partir de la courbe  $\tan(\delta)$  de DMA des réseaux semi-IPN A et B ainsi que des réseaux PFCB correspondant (A et B) et du sPEEK.

D'après ce tableau, les  $T_{\alpha}$  des réseaux PFCB-A (contenant 5 % en monomère tri-TFVE) et PFCB-B (contenant 10 % en monomère tri-TFVE) sont respectivement de 176,7 et 187,9 °C. Ceci confirme les résultats obtenus par TMA qui indiquaient que la température de ramollissement des réseaux augmentait avec une proportion d'agent trifonctionnel élevée (cf chapitre4-I.1). On constate également que ces températures sont largement inférieures à la  $T_{\alpha}$  observée pour la matrice sPEEK seule.

Quelle que soit la structure des réseaux semi-IPN, les analyses DMA permettent d'identifier distinctement deux transitions, la première correspondant à la  $T_{\alpha}$  des réseaux PFCB (notée  $T_{\alpha 1}$ ) et la seconde à la  $T_{\alpha}$  de la matrice sPEEK (notée  $T_{\alpha 2}$ ).

La première relaxation mécanique correspondant aux réseaux PFCB incorporés est observée entre 159 et 171 °C pour les semi-IPN-A et entre 178 et 184 °C pour les semi-IPN-B soit à des températures légèrement inférieures à celles des réseaux seuls ( $T_{\alpha}(\text{réseau A}) = 176,7$  °C et

$T_{\alpha}$ (réseau B) = 187,9 °C). Cette transition est donc caractéristique de la relaxation mécanique du réseau fluoré présent dans les réseaux semi-IPN. L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer cet abaissement de la température de relaxation est de considérer que dans les conditions de mise en œuvre des membranes, la réticulation du réseau PFCB est gênée par la présence des chaînes de sPEEK, ce qui abaisse la température de la relaxation mécanique. Il est à noter cependant que le facteur d'amortissement de cette relaxation mécanique est très faible (la valeur de  $\tan(\delta)$  varie de 0,05 à 0,13 alors qu'elle est de l'ordre de 2 pour les réseaux fluorés seuls). La présence de la matrice sPEEK, très rigide à ces températures (inférieures de 60 à 90 °C par rapport à la  $T_{\alpha}$  de la matrice sPEEK), domine clairement la réponse en amortissement des réseaux semi-IPN et explique les très faibles valeurs de  $\tan(\delta)$  mesurées. Les nodules de réseau fluoré étant emprisonnés dans celle-ci n'ont finalement que peu d'influence sur les propriétés mécaniques des membranes. L'augmentation de la valeur de  $\tan(\delta)$  caractéristique de cette première transition avec le taux d'incorporation en réseau fluoré témoigne d'une influence croissante de la composante fluorée mais dans des proportions qui restent très faibles.

A plus haute température, une seconde transition mécanique est observée entre 243 et 248 °C. Cette transition peut être attribuée à la  $T_{\alpha}$  de la matrice sPEEK. En effet, comme indiqué précédemment, la  $T_{\alpha}$  du sPEEK seul a été observée à 249,3 °C. Pour les deux types de réseaux semi-IPN étudiés, l'incorporation d'un réseau PFCB entre les chaînes de sPEEK conduit à une diminution des interactions (forces de Van der Waals, liaisons hydrogènes...) au sein du matériau sulfoné, et donc à une diminution de la  $T_{\alpha}$  correspondant à la matrice sPEEK.

Pour les mêmes raisons, la diminution des interactions entre les chaînes de sPEEK suite à l'incorporation d'un réseau PFCB se traduit par une augmentation de l'amortissement  $\tan(\delta)$  observé à  $T_{\alpha}$ . Le facteur d'amortissement du sPEEK atteint ainsi un maximum de 1,59 avec l'introduction de 5 % de réseau A, alors que la valeur de ce maximum est de 1,29 pour le sPEEK seul.

Cependant, nous observons une baisse significative de ce facteur d'amortissement lorsque la teneur en réseau PFCB dépasse 10 à 20% (Tableau 2). En effet, bien que dans un état caoutchoutique à cette température (largement supérieure à sa température de relaxation mécanique), le réseau réticulé reste un solide élastique. Il limite ainsi l'amortissement intrinsèque de la matrice sPEEK et donc des réseaux semi-IPN. L'ajout d'un réseau PFCB est

donc à l'origine de deux effets contradictoires, ce qui explique que ce facteur d'amortissement passe par un maximum lorsque l'on augmente la teneur en réseau PFCB (10 % pour le réseau A, 20 % pour le réseau B).

Il est également intéressant de constater que pour toutes les teneurs en réseau PFCB incorporé, la  $\tan(\delta)$  des semi-IPN-B (10 % en monomère trifonctionnel) est inférieure à celle des semi-IPN-A (5 % en trifonctionnel), confirmant ainsi que la présence d'un réseau plus réticulé abaisse l'amortissement des réseaux semi-IPN.

Bien que la morphologie des membranes soit hétérogène, ces analyses montrent que les deux entités présentes dans le matériau ont une influence sur le comportement mécanique des semi-IPN élaborés et notamment sur leur rigidité (température de transition  $T_g$ ) et sur leur facteur d'amortissement.

### **III.4. Mesures de gonflement**

Le gonflement à l'eau des membranes électrolytes polymères utilisées comme conducteurs protoniques pour les piles à combustible est essentiel car c'est un paramètre qui conditionne fortement la conductivité finale de ces matériaux. En effet, il est communément accepté que ce sont les protons solvatés (par une ou plusieurs molécules d'eau) qui par un mécanisme de déplacement véhiculaire, assurent la conduction protonique.

De nombreuses études menées récemment ont permis d'établir des relations entre la microstructure, les propriétés de gonflement et la conductivité pour différents ionomères. Comme pour le Nafion<sup>®</sup> décrit précédemment (chapitre 1 - II.1.1.b), la présence concomitante de zones hydrophiles (assurant la conduction) et de zones hydrophobes conduit à la formation de structures ségréguées, ce qui semble nécessaire pour assurer le gonflement des membranes et l'existence de "chemins de conduction".

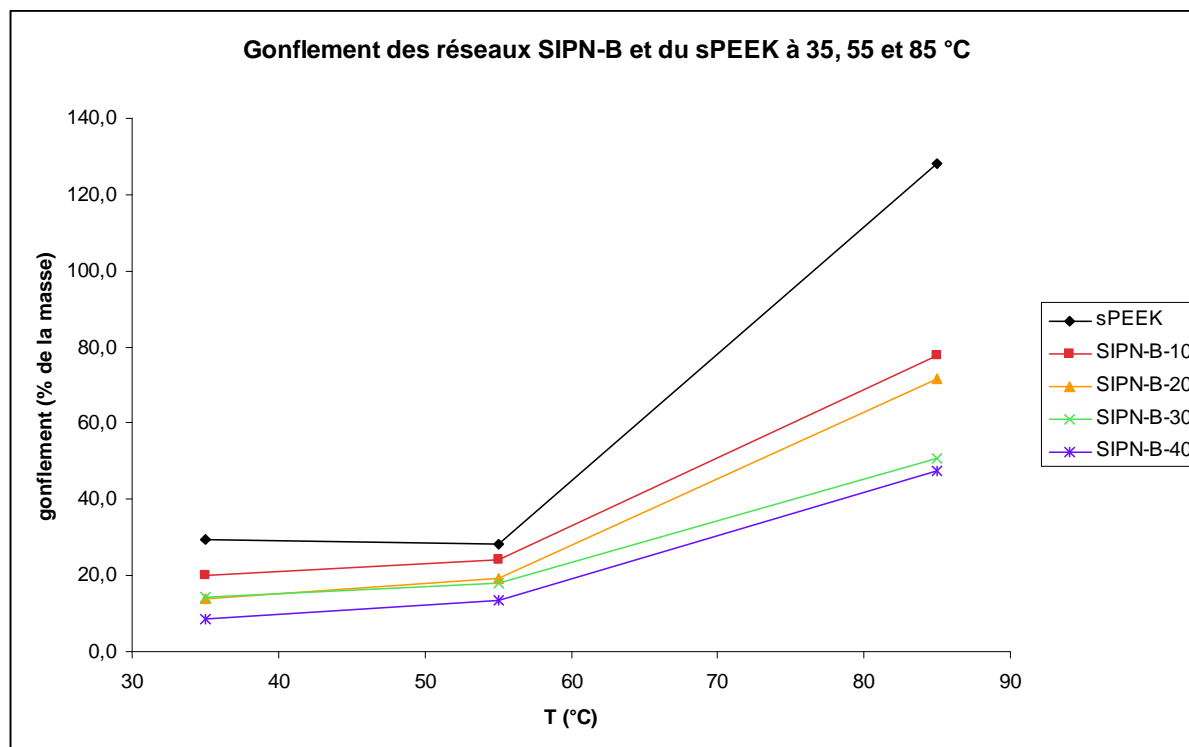
Bien que capitale pour la conductivité d'un matériau, le gonflement ne doit pas être excessif. En effet, dans le fonctionnement d'une PAC, la membrane est comprimée entre les deux électrodes, lui interdisant ainsi un changement de dimension. Un gonflement trop important peut alors conduire à la rupture de la membrane.

En règle générale, dans les semi-IPN contenant du sPEEK, la contrainte dimensionnelle et la baisse de la concentration des fonctions sulfoniques au sein du matériau liées à la présence d'un réseau réticulé font diminuer le gonflement des membranes[6-8]. Cependant, il existe certaines structures réticulées ioniques, comportant des fonctions acide phosphonique[9, 10] ou carboxylique[11], qui ont un effet inverse et qui, par rapport au sPEEK, augmentent son gonflement. L'influence du réseau sur ces propriétés dépend principalement de sa nature : un réseau hydrophile (par exemple à base d'alcool polyvinylique[5]) limitera moins le gonflement qu'un réseau hydrophobe. Han et al.[12] ont par exemple élaboré des structures semi-IPN par réticulation d'un polybenzimidazole (polymère hydrophobe) en présence de sPEEK. L'incorporation de faibles taux en réseau (5 à 20 %) a permis de réduire le gonflement à 80 °C de 50 %.

Le principe de la mesure du taux de gonflement consiste à comparer la masse d'un échantillon de membrane à l'état sec ( $m_s$ ) à la masse du même échantillon une fois hydraté ( $m_h$ ). Le taux de gonflement, exprimé en % se calcule donc à partir de la relation suivante :

$$G = \frac{m_h - m_s}{m_s} * 100$$

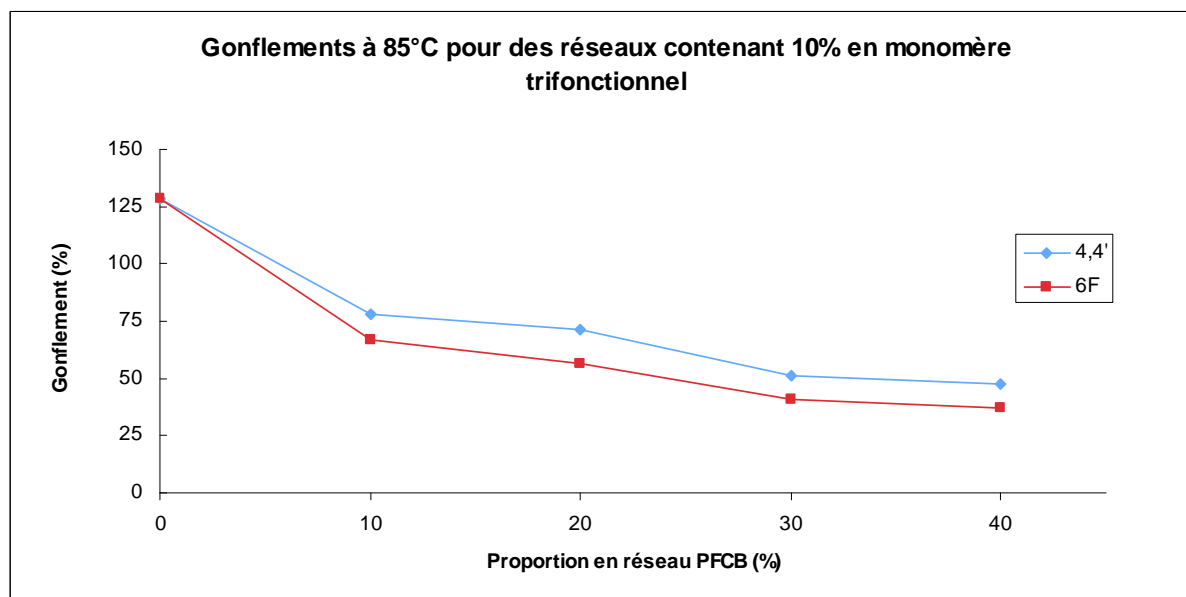
Les gonflements des réseaux et du sPEEK ont été mesuré. Comme le montre la Figure 13, qui présente l'évolution des courbes de gonflements en fonction de la température pour différents taux de réseau PFCB B (avec le 4,4'-TFVE et 10 % en monomère trifonctionnel) incorporé, la présence du réseau permet effectivement de limiter les gonflements. Plus la proportion en réseau perfluoré est grande, plus le gonflement est limité. Cette constatation est en accord avec les résultats attendus, puisque d'une part l'incorporation du réseau fait diminuer la densité de fonctions sulfoniques responsables du gonflement au profit d'un matériau hydrophobe et d'autre part la réticulation rend l'absorption d'eau plus difficile. A 85 °C, un simple ajout de 10 % en réseau perfluoré suffit à faire diminuer le gonflement du sPEEK de 128 % à 78 %.



**Figure 13.** Comparaison des gonflements à 35, 55 et 85 °C des membranes de différentes proportions en sPEEK et en réseau PFCB réalisé avec le monomère 4,4'-TFVE et 10 % en monomère trifonctionnel.

Les tests effectués permettent également de comparer l'influence de la structure des réseaux PFCB sur le gonflement. A une température donnée (85 °C), la comparaison des résultats obtenus pour la gamme de réseaux SIPN-B et SIPN-C permet d'affirmer que l'utilisation du monomère 6F-TFVE réduit davantage le gonflement quel que soit le taux de réseau incorporé (Figure 14). Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où la structure comportant des groupes hexafluoroisopropylidène est plus hydrophobe que celle basée sur un substrat essentiellement aromatique.

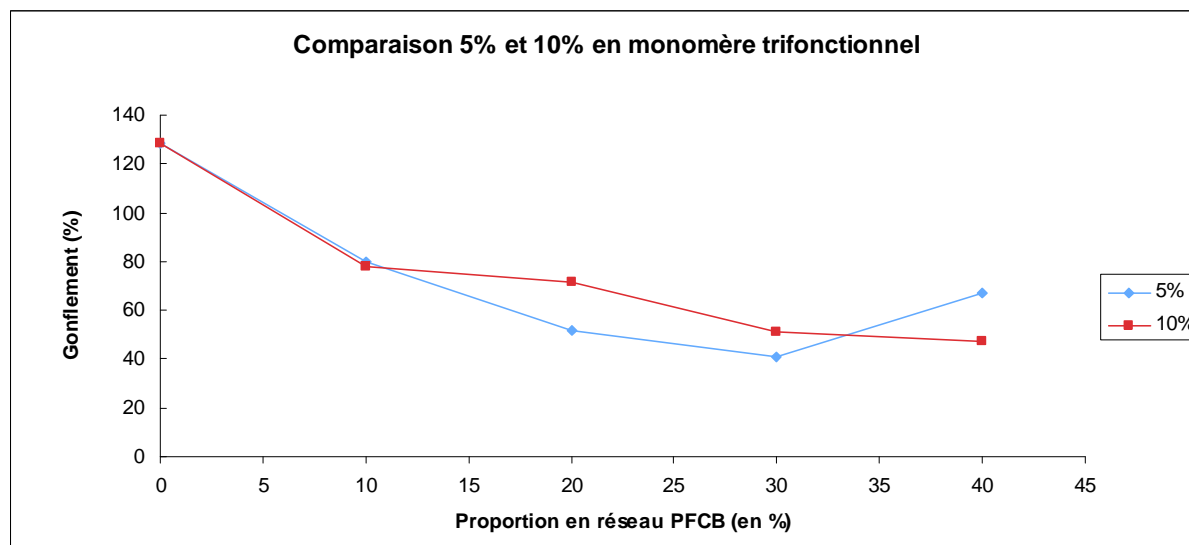




**Figure 14.** Comparaison des gonflements à 85 °C des réseaux SIPN qui diffèrent uniquement par la nature du monomère difonctionnel (4,4'-TFVE ou 6F-TFVE) incorporé pour diverses proportions en sPEEK.

La Figure 15 montre la superposition de l'évolution du gonflement à 85 °C des réseaux semi-IPN-A et semi-IPN-B, en fonction du taux de réseau réticulé dans la membrane. Comme on pouvait s'y attendre, pour des taux de réseau PFCB de 40 %, ces graphiques suggèrent qu'un réseau plus réticulé (B : 10 % d'agent trifonctionnel) réduit davantage le gonflement. En revanche, de façon plus surprenante, un comportement opposé est observé pour les membranes contenant 20 et 30 % en réseau réticulé. Ce phénomène peut s'expliquer par l'aspect macroscopique des membranes. En effet, alors que les membranes réalisées à partir du réseau A sont homogènes, celles obtenues à partir du réseau B présentent une ségrégation de phases (présence de nodules de faibles tailles pour 20 % en réseau, d'un plus grand diamètre, de l'ordre du millimètre, pour 30 % en réseau). Il est donc probable que cette différence de morphologie soit à l'origine des différences de gonflement observées.

A partir du moment où la membrane devient hétérogène, la diminution du gonflement semble limitée. Il est alors probable que la baisse du gonflement soit davantage due à la diminution du nombre de fonctions sulfoniques (liée à une plus faible proportion en sPEEK) qu'à une modification structurelle de la membrane.



**Figure 15.** Gonflement à 85 °C des membranes obtenues à partir des réseaux A (5% en trifonctionnel) et B (10% en trifonctionnel) en fonction de la proportion en réseau incorporé.

De manière générale, il semble donc que l'incorporation d'un réseau PFCB fasse diminuer le gonflement des membranes. Cependant, pour des taux d'incorporation élevés, la membrane devient hétérogène et la répartition en nodules de la structure PFCB n'empêche pas le gonflement des phases de sPEEK voisines. Ceci permet d'expliquer la Figure 16 qui montre les courbes de gonflement pour chaque taux de réseau ajouté. Pour chacun de ces taux, les courbes de gonflement des semi-IPN contenant les réseaux A, B, C et D en fonction de la température sont superposées.

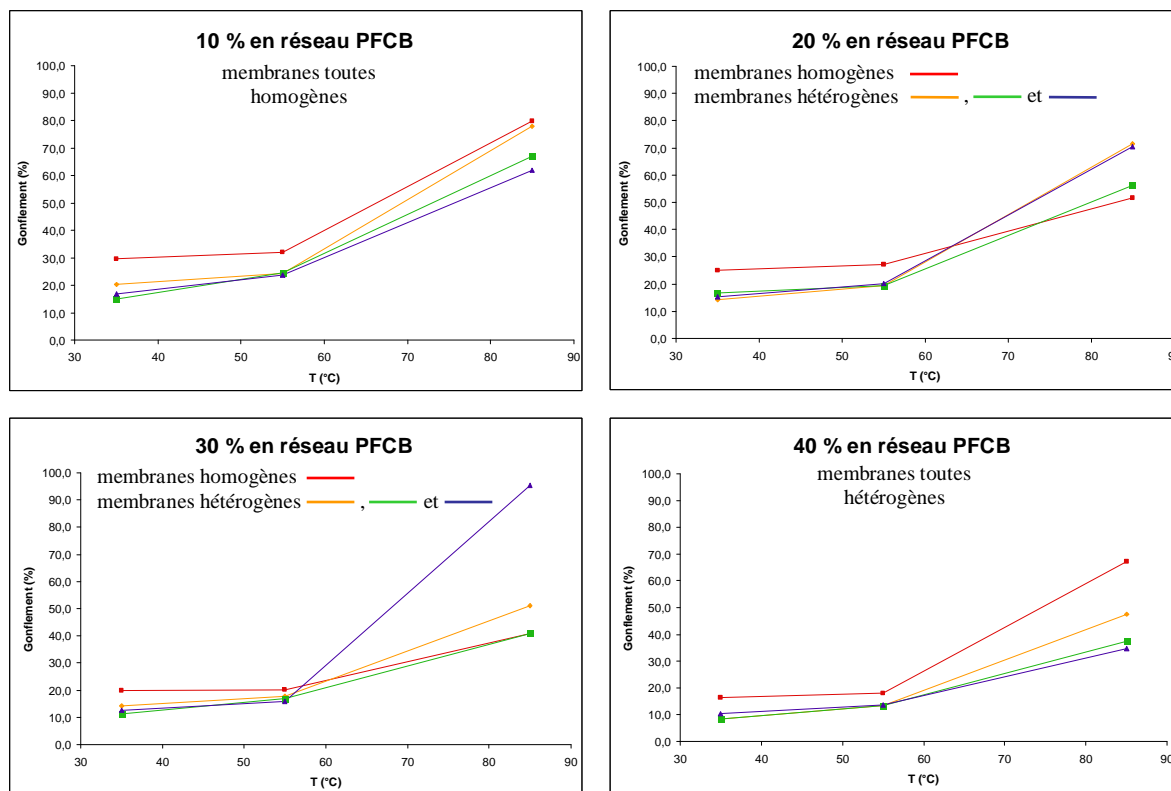


Figure 16. Gonflements en fonction de la température de différentes membranes. Effet du taux de réseau réticulé incorporé.

- à partir du réseau A (monomère 4,4'-TFVE et 5 % en trifonctionnel)
- ◆— à partir du réseau B (monomère 4,4'-TFVE et 10 % en trifonctionnel)
- à partir du réseau D (monomère 6F-TFVE et 10 % en trifonctionnel)
- ▲— à partir du réseau C (monomère 4,4'-TFVE et 10 % en trifonctionnel, prépolymère peu avancé)

En ce qui concerne les membranes contenant 10 % en réseau, les membranes obtenues à partir des quatre réseaux sont toutes homogènes. Dans ce cas, les résultats sont conformes aux hypothèses : le réseau réalisé avec un polymère moins avancé (réseau C) est celui qui réduit le plus le gonflement, viennent ensuite le réseau réalisé avec le monomère 6F-TFVE (réseau D), le réseau avec le monomère 4,4'-TFVE et 10 % en monomère trifonctionnel (réseau B) et enfin le réseau avec le monomère 4,4'-TFVE et 5% en monomère trifonctionnel (réseau A).

Pour les réseaux semi-IPN contenant 40 % en réseau fluoré, les membranes élaborées sont toutes hétérogènes avec la présence de nodules de PFCB. La même tendance est alors observée, à savoir :

$$G_{\text{semi-IPN-A-40}} > G_{\text{semi-IPN-B-40}} > G_{\text{semi-IPN-D-40}} > G_{\text{semi-IPN-C-40}}$$

En revanche, pour des taux de réseau incorporé de 20 et 30 %, la membrane constituée de réseau A est celle dont le gonflement est le plus faible. Alors que pour de tels taux en réseau fluoré, les membranes élaborées à partir des réseaux B, C et D sont hétérogènes, le réseau A a quant à lui permis l'obtention de membranes souples et macroscopiquement homogènes. Il semble donc que dans ce cas, c'est la morphologie du matériau qui régit son gonflement. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Kwon et al.[6], qui constatent une augmentation des gonflements avec la taille des ségrégations de phase observées.

Cette étude montre que, comme attendu, l'incorporation d'un réseau réticulé fluoré diminue le gonflement des membranes dans l'eau. La nature des monomères utilisés a une importance considérable sur ces propriétés puisque l'utilisation d'un monomère contenant davantage d'atomes de fluor (monomère 6F-TFVE) renforce le caractère hydrophobe du réseau et accentue la limitation du gonflement par rapport à l'utilisation d'un monomère aromatique non fluoré tel le 4,4'-TFVE. De même, une réticulation plus importante du réseau incorporé semble, de manière logique, réduire le gonflement d'une membrane. Cependant, la morphologie du semi-IPN semble capitale et la présence de ségrégations de phase modifie le comportement des matériaux. La nature des monomères difonctionnels incorporés, le taux d'agent trifonctionnel, le taux d'avancement du prépolymère, ou encore l'homogénéisation de la solution au moment du dépôt sont autant de paramètres qui conditionnent le gonflement des membranes.

### **III.5. Mesures de conductivité**

L'apport d'un réseau réticulé a généralement pour effet de limiter le gonflement des membranes mais aussi, du fait de la diminution du nombre de fonctions sulfoniques, de réduire leur conductivité[4, 5]. Pour pallier ce problème, certains travaux décrivent l'incorporation de réseaux réticulés conducteurs avec la présence de fonctions sulfoniques[8] ou phosphoniques[9, 10]. Bien que dans certains cas les propriétés conductrices soient améliorées, les matériaux ainsi obtenus présentent toutefois des gonflements nettement supérieurs à celui du sPEEK.

Le compromis souhaité, consistant à obtenir des matériaux conducteurs protoniques avec un gonflement limité peut être illustré avec les deux exemples suivants :

- Han et al.[12] ont élaboré des semi-IPN à base de polybenzimidazole réticulé qui ont permis de limiter le gonflement (de 26 à 57 % à 80 °C contre 96 % pour le sPEEK) tout en conservant une conductivité similaire à celle du sPEEK (de 130 à 140 mS.cm<sup>-1</sup> à 80 °C).

- Kanakasabai et al.[11], quant à eux, ont élaboré des semi-IPN dont le gonflement est similaire au sPEEK qu'il contient mais dont la conductivité est légèrement supérieure en y incorporant un réseau réticulé contenant des fonctions carboxyliques.

La conductivité protonique des membranes semi-IPN élaborées lors de ce travail a été déterminée par spectrométrie d'impédance. Les mesures ont été réalisées à 100 % d'humidité relative, à 80 °C et 90 °C.

L'incorporation d'un réseau fluoré ne portant pas de fonctions conductrices conduit à la formation de réseaux semi-IPN dont les CEI sont inférieures à celle du sPEEK (1,6 méqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup>). Ainsi, des semi-IPN d'une CEI de 1,51, 1,43, 1,26, 1,10 et 0,94 méqH<sup>+</sup>.g<sup>-1</sup> sont respectivement obtenus pour des taux de PFCB réticulé de 5, 10, 20, 30 et 40 %.

Les conductivités protoniques des semi-IPN en fonction du taux de réseau fluoré incorporé à 80 °C et à 90 °C sont reportées Figure 17.

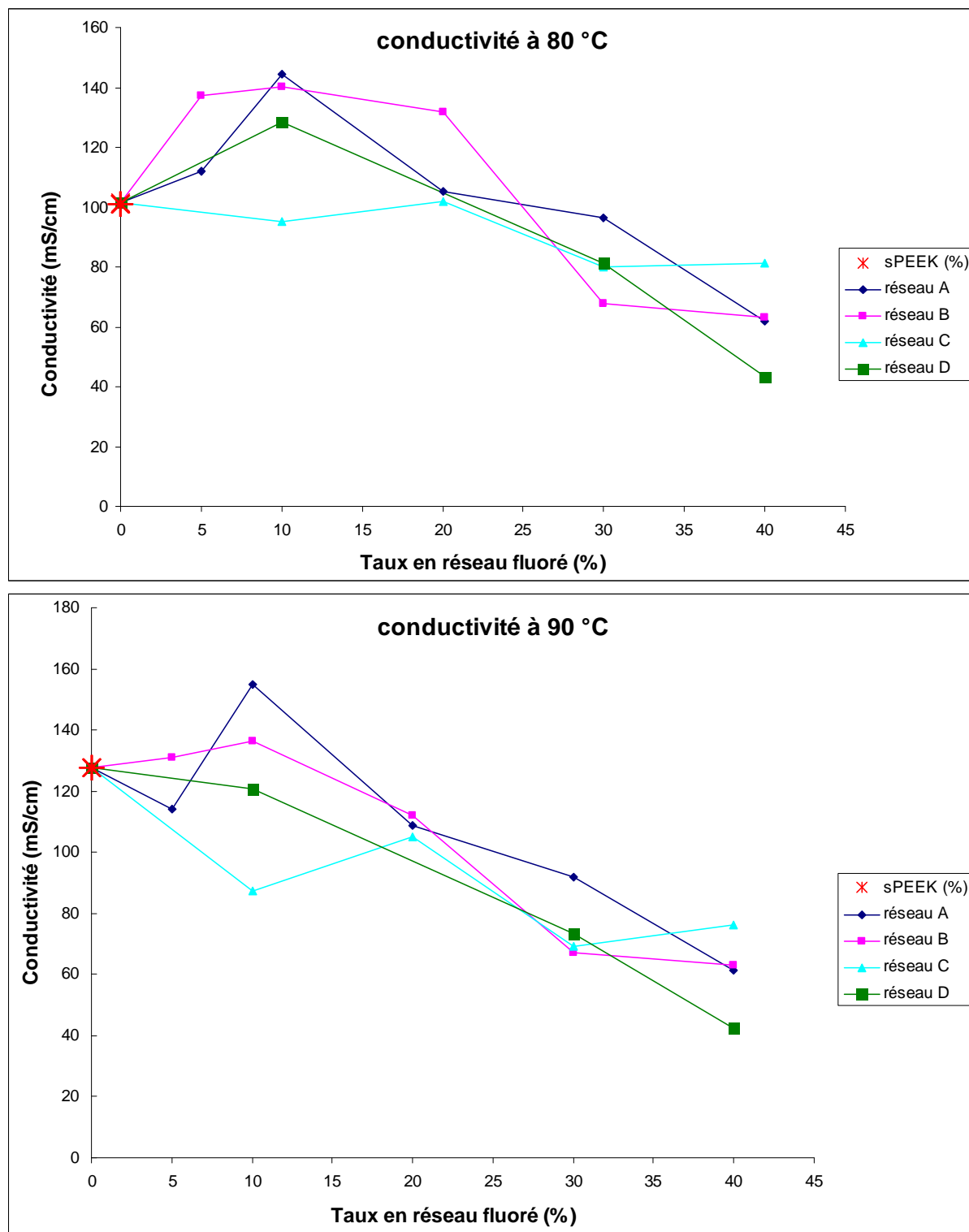


Figure 17. Conductivité des membranes obtenues pour chaque réseau (A, B, C et D) en fonction du taux de réseau incorporé à 80 et à 90 °C.

Quel que soit le réseau utilisé (avec les monomères 6F-TFVE ou 4,4'-TFVE et avec 5 ou 10 % en monomère trifonctionnel), une tendance similaire est observée. L'incorporation d'une faible

proportion en réseau PFCB A et B ( $\leq 10\%$ ) (ainsi que le réseau D à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) permet d'obtenir une membrane dont la conductivité est plus élevée que celle du sPEEK seul. L'allure de la courbe représentant la conductivité des semi-IPN en fonction du taux de réseau fluoré présente un optimum pour des taux de l'ordre de  $10\%$ . Ce résultat est particulièrement intéressant et suggère que malgré la réduction de la densité des fonctions sulfoniques, la morphologie spécifique des semi-IPN formés favorise la conduction protonique. L'analyse minutieuse de l'ensemble des résultats obtenus montre que la structure chimique du réseau PFCB a une légère influence sur la conductivité du matériau final. En effet, les valeurs des conductivités des membranes obtenues à partir du réseau D (avec le monomère 6F-TFVE) sont inférieures à celles des membranes faites à partir du réseau A et B (avec le monomère 4,4'-TFVE).

Des membranes semi-IPN dont les conductivités protoniques sont très intéressantes ont ainsi pu être élaborées. Notamment, la conductivité d'une membrane obtenue à partir de  $10\%$  en réseau A s'élève à  $155\text{ mS.cm}^{-1}$ .

A titre de comparaison, les conductivités du Nafion<sup>®</sup> 212 et du sPEEK ont été mesurées dans des conditions expérimentales équivalentes. La valeur de la conductivité du Nafion<sup>®</sup> est de  $178\text{ mS.cm}^{-1}$  à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec un taux d'humidité relative de  $100\%$ . Celle du sPEEK a été mesurée à  $101,4\text{ mS.cm}^{-1}$  à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $127,5\text{ mS.cm}^{-1}$  à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (RH de  $100\%$ ).

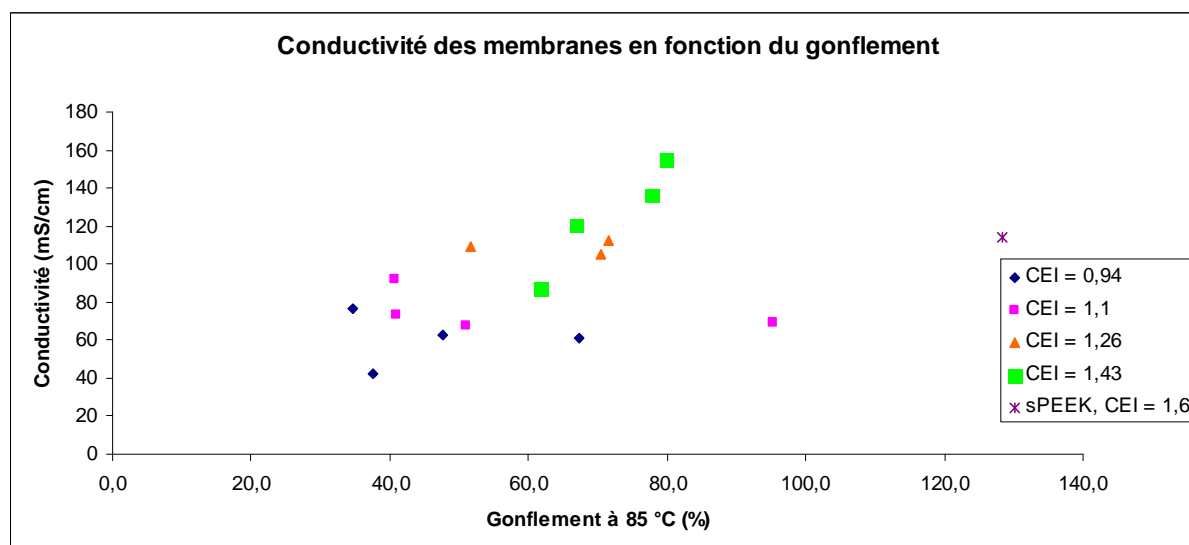


Figure 18. Conductivité ( $\text{mS.cm}^{-1}$ ) des semi-IPN élaborés en fonction de leur gonflement.

Comme le suggère la Figure 18, la CEI des matériaux, le gonflement des membranes et leur conductivité sont intimement liés. Si l'augmentation de la CEI s'accompagne généralement d'une augmentation des gonflements et de la conductivité, cette étude a permis de montrer que l'introduction d'une faible proportion de réseau PFCB dans un sPEEK conduisait à des matériaux semi-IPN ayant une conduction protonique particulièrement intéressante tout en limitant le gonflement des membranes. L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer ces résultats réside dans la morphologie spécifique des membranes induite lors de l'élaboration de ces réseaux semi-IPN.

## CONCLUSION

Après l'étude et l'optimisation des conditions opératoires nécessaires à l'élaboration de réseaux PFCB, des réseaux semi-IPN à base de sPEEK d'une CEI  $1,6 \text{ méqH}^+ \cdot \text{g}^{-1}$  ont été élaborés. Les influences de la nature du réseau, de la proportion en agent trifonctionnel, de l'avancement du prépolymère incorporé et de la proportion en réseau dans les semi-IPN sur leurs propriétés ont été étudiées. Les multiples caractérisations effectuées suggèrent qu'il existe des taux d'incorporation en réseau PFCB (allant de 5 à 10 %) pour lesquels les diverses propriétés sont optimales. En effet, en plus d'améliorer leur tenue mécanique et de limiter leur gonflement, la présence d'une faible proportion en réseau perfluoré améliore la conductivité du sPEEK. Notamment, la membrane incorporant 10 % en réseau faiblement réticulé (5 %) avec le 4,4'-TFVE comme monomère difonctionnel possède des propriétés de conductivité qui se rapprochent à celles du Nafion<sup>®</sup> ( $178 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le Nafion<sup>®</sup> 212 et  $155 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  pour le semi-IPN à  $90^\circ \text{C}$ ).



## REFERENCES

1. Wang, F., Chen, T., and Xu, J., Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**. 199 p. 1421-1426.
2. Xing, P., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Mikhailenko, S.D., and Kaliaguine, S., Sulfonated poly(aryl ether ketone)s containing the hexafluoroisopropylidene diphenyl moiety prepared by direct copolymerization, as proton exchange membranes for fuel cell application. *Macromolecules*, **2004**. 37 p. 7960-7967.
3. Sperling, L.H., Interpenetrating polymer networks: an overview, in "*Advances in chemistry*" 239. **1994**. p. 3-38.
4. Xue, Y., Fu, R., Wu, C., Lee, J.Y., and Xu, T., Acid-base hybrid polymer electrolyte membranes based on SPEEK. *J Memb Sci*, **2010**. 350 p. 148-153.
5. Deivanayagam, P. and Ramanujam, A.R., Sulfonated poly(ether ether ketone) and poly(ethylene glycol) diacrylate based semi-interpenetrating network membranes for fuel cells. *J Macromol Sci Part A Pure and Applied Chemistry*, **2012**. 49 p. 191-200.
6. Kwon, Y.H., Kim, S.C., and Lee, S.-Y., Nanoscale Phase Separation of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)/Poly(ether sulfone) Semi-IPNs for DMFC Membrane Applications. *Macromolecules* **2009**. 42 p. 5244-5250.
7. Wu, X., He, G., Gu, S., Hu, Z., and Yan, X., The state of water in the series of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (SPPEK) proton exchange membranes. *Chem. Eng. J.*, **2010**. 156 p. 578-581.
8. Fu, T.Z., Liu, J., Cui, Z.M., Ni, J., Zhang, G., YU, H.B., Zhao, C.J., Shi, Y.H., Na, H., and Xing, W., Sulphonated tetramethyl poly(ether ether ketone) / epoxy / sulphonated phenol novolac semi-IPN membranes for direct methanol fuel cells *fuel cells*, **2009**. 5 p. 570-578.
9. Luu, D.X. and Kim, D., Semi-interpenetrating polymer network electrolyte membranes composed of sulfonated poly(ether ether ketone) and organosiloxane-based hybrid network. *J. Power Sources* **2011**. 196 p. 10584-10590.
10. Schmeisser, J., Holdcroft, S., Yu, J., Ngo, T., and McLean, G., Photocuring and Photolithography of Proton-Conducting Polymers Bearing Weak and Strong Acids. *Chem. Mater.*, **2005**. 17 p. 387-394.
11. Kanakasabai, P., Vijay, P., Deshpande, A.P., and Varughese, S., Crosslinked poly(vinyl alcohol)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes for fuel cell applications-Surface energy characteristics and proton conductivity. *J. Power Sources* **2011**. 196 p. 946-955.
12. Han, M., Zhang, G., Li, M., Wang, S., Liu, Z., Li, H., Zhang, Y., Xu, D., Wang, J., Ni, J., and Na, H., Sulfonated poly(ether ether ketone)/ polybenzimidazole oligomer / epoxy resin composite membranes in situ polymerization for direct methanol fuel cell usages. *J Power Sources*, **2011**. 196 p. 9946-9923.

---

**CONCLUSION**

**GENERALE**

---



L'objectif de ce travail consistait à élaborer de nouveaux matériaux conducteurs protoniques destinés à être utilisés en tant que membrane de pile à combustible à hydrogène.

L'approche envisagée a été de réaliser des réseaux semi interpénétrés (semi-IPN) à partir d'un polymère linéaire (un polyaryléther sulfoné, le SPEEK), assurant la conduction protonique et d'un réseau réticulé (PFCB sulfoné ou non).

Une part importante de cette thèse a été consacrée à un travail de chimie organique, pour la conception et la synthèse de monomères contenant des fonctions trifluorovinyléther (TFVE). Hormis la synthèse conventionnelle de monomères bis-TFVE et tris-TFVE, l'obtention d'un monomère bis-TFVE sulfoné (contenant à la fois des fonctions TFVE et des fonctions acide sulfonique) a pour sa part constitué un véritable challenge. De nombreuses stratégies ont été envisagées. Face aux difficultés de synthèse rencontrées, un tel monomère n'a toutefois pas pu être obtenu. En revanche, des monomères bis-TFVE contenant des fonctions sulfoniques protégées, sous forme d'esters sulfoniques, ont été synthétisés avec succès. L'obtention de ce type de composés a été rendue possible par une stratégie multi-étapes originale et a nécessité un travail conséquent de mise au point et d'optimisation. La nature du groupement protecteur s'est avérée particulièrement importante, et seule la formation d'un ester sulfonique aromatique (à partir du 4-fluorophénol) a permis d'obtenir un monomère fonctionnel protégé avec un haut degré de pureté. Les fonctions TFVE n'étant pas stables dans les conditions permettant la régénération des fonctions sulfoniques, les monomères ont été utilisés lors de la synthèse de PFCB sous leur forme protégée.

Un protocole spécifique de polymérisation de ces monomères a été établi. Différentes structures macromoléculaires comportant des taux variables de monomères fonctionnels ont pu être synthétisées et caractérisées. A partir de ces polymères, la régénération des fonctions sulfoniques a permis d'obtenir des ionomères dont la CEI varie de 0,86 à 3,95  $\text{méqH}^+.\text{g}^{-1}$ . Avec le polymère contenant des fonctions sulfoniques déprotégées d'une CEI de 1,61  $\text{méqH}^+.\text{g}^{-1}$ , une membrane conductrice protonique a pu être élaborée. Une première mesure de conductivité de 66  $\text{mS}.\text{cm}^{-1}$  à 55 °C a d'ores et déjà été effectuée. Ce résultat semble très prometteur. Toutefois un travail d'optimisation des conditions de déprotection semble encore nécessaire. En effet, la relativement faible tenue mécanique des membranes obtenues à partir du polymère sous forme acide, comparativement à celle des membranes coulées à partir du polymère contenant les fonctions ester sulfonique, suggère que les conditions expérimentales de déprotection affectent la masse molaire du polymère. Par ailleurs, la déprotection n'ayant

pas pu être effectuée sur les polymères déjà mis en œuvre sous forme de membrane, l'élaboration de réseaux conducteurs protoniques à partir des monomères protégés n'a pas été possible.

Des réseaux semi-IPN contenant des structures réticulées PFCB non sulfonées et un ionomère linéaire, le sPEEK, ont alors été élaborés et caractérisés. L'influence de la composition du réseau fluoré (nature du monomère et proportion en agent trifonctionnel), de son taux d'incorporation dans le semi-IPN, des conditions expérimentales de mise en œuvre (degré d'avancement...) sur les propriétés finales des matériaux ont été étudiées. L'ensemble des résultats obtenus montre l'intérêt de la démarche suivie. En effet, l'incorporation d'une faible proportion d'un réseau PFCB dans une matrice sPEEK permet de limiter le gonflement du polyaryléther sulfoné, sans que cela se fasse au détriment de la conduction protonique du matériau final. Au contraire, un semi-IPN contenant 10 % en PFCB possède une conductivité supérieure ( $155 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) à celle du sPEEK ( $127 \text{ mS.cm}^{-1}$ ). Des analyses microstructurales de ce type de semi-IPN sont en cours afin de mieux comprendre les paramètres qui régissent les phénomènes de conduction protonique dans ces matériaux en établissant des relations structure/propriétés.

Sur la base de cette étude, il sera alors possible d'envisager une optimisation des réseaux semi-IPN (structure des PFCB, nature des solvants d'élaboration, protocole de mise en œuvre (l'avancement du prépolymère incorporé étant apparemment un des facteurs prépondérants sur les propriétés finales des membranes)). Par ailleurs, l'incorporation de monomères TFVE sulfonés dans les réseaux PFCB des semi-IPN est également une voie à développer. Dans ce sens, l'utilisation de fonctions sulfoniques « masquées » sous forme d'ester sulfoniques semble être une stratégie appropriée. La recherche d'autres phénols (ou alcools) et/ou d'autres moyens de régénération des fonctions sulfoniques devra alors être entreprise.

---

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

---



<b><u>I.</u></b>	<b><u>APPAREILLAGE UTILISE .....</u></b>	<b><u>233</u></b>
	RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	233
	CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (CES).....	233
	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).....	234
	CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC) .....	234
	ANALYSE THERMOMECHANIQUE (TMA).....	234
	ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) .....	235
	MESURE DE CONDUCTIVITE .....	235
	CHROMATOGRAPHIE PHASE LIQUIDE .....	236
<b><u>II.</u></b>	<b><u>SYNTHESE DE MONOMERES CONTENANT DES FONCTIONS TFVE ....</u></b>	<b><u>237</u></b>
	SYNTHESE DU 4,4'-BIS-2-BROMO-TETRAFLUOROETHOXY BIPHENYLE.....	237
	SYNTHESE DU 4,4'-BIS-TRIFLUOROVINYLOXYBIPHENYLE .....	238
	AUTRES MONOMERES .....	239
	SYNTHESE DU 1,3,5-TRI-(4-TRIFLUOROVINYLOXYPHENYL)-BENZENE .....	239
	4,4'-BIS-TRIFLUOROVINYLOXY-2,2'-BIS-CHLOROSULFONYL-BIPHENYLSULFONE .....	241
	SYNTHESE DU 4,4'-BIS-(2-BROMO-TETRAFLUOROETHOXY)-3,3'-BIS-(CHLOROSULFONYL)-BIPHENYLE .....	242
	SYNTHESE DU 4,4'-BIS-(2-BROMO-TETRAFLUOROETHOXY)-3,3'-BIS-(FLUOROSULFONYL)-BIPHENYLE .....	243
	SYNTHESE DU 4,4'-BIS-(2-BROMO-TETRAFLUOROETHOXY)-3,3'-BIS-(SULFONATE DE 2,2-DIMETHYLPROPANE)-BIPHENYLE.....	244
	SYNTHESE DU 4,4'-BIS-(2-BROMO-TETRAFLUOROETHOXY)-3,3'-BIS-(SULFONATE DE 4-FLUOROPHENYLE)-BIPHENYLE.....	245
	SYNTHESE DU 4,4'-BIS-TRIFLUOROVINYLOXY-3,3'-BIS-(SULFONATE DE 4-FLUOROPHENYLE)-BIPHENYLE.....	246
<b><u>III.</u></b>	<b><u>SYNTHESE ET MISE EN ŒUVRE DES MACROMOLECULES .....</u></b>	<b><u>248</u></b>
	SYNTHESE DU 4,4'-PFCB EN SOLUTION .....	248
	SYNTHESE D'UN COPOLYMERE PFCB LINEAIRE SULFONE SOUS FORME ESTER SULFONIQUE.....	248
	SYNTHESE DU PEEK SULFONE.....	248
	PREPARATION DES MEMBRANES PAR COULEE / EVAPORATION .....	249
	DEPROTECTION DES FONCTIONS SULFONIQUES SUR UN POLYMERE.....	250
	ACIDIFICATION DES MEMBRANES .....	250
<b><u>IV.</u></b>	<b><u>ELABORATION DES RESEAUX .....</u></b>	<b><u>250</u></b>
	SYNTHESE D'UN PREPOLYMERE .....	250
	OBTENTION D'UN RESEAU RETICULE .....	251
	ELABORATION D'UN RESEAU SEMI-IPN, LE SIPN-B-10 SOUS FORME DE MEMBRANE .....	251
<b><u>V.</u></b>	<b><u>MESURE DE GONFLEMENT.....</u></b>	<b><u>252</u></b>





## I. APPAREILLAGE UTILISE

### Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses de RMN ont été réalisées à température ambiante. Deux spectromètres ont été utilisés :

- le spectromètre BRUKER AVANCE200. La fréquence d'analyse est de 200 MHz pour le proton, 188 MHz pour le fluor et de 50 MHz pour le carbone. La plupart des analyses ont été effectuées sur ce spectromètre, sauf mention contraire.
- le spectromètre BRUKER AVANCE400. La fréquence d'analyse est de 400 MHz pour le proton, 376 MHz pour le fluor et de 100 MHz pour le carbone.

Les solvants employés sont le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO-d<sub>6</sub>), le chloroforme deutéré (CDCl<sub>3</sub>) ou le méthanol deutéré (CD<sub>3</sub>OD), et la référence interne utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

### Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

L'appareil employé pour l'analyse des macromolécules par CES est un Agilent 1 200 series. Il est équipé d'une pompe du modèle G1310A d'Agilent, de deux colonnes (PLgel Mixed-D 36 et PLgel Mixed-D 37) en série thermostatées à 70 °C avec comme détecteurs un réfractomètre Optilab rEX de Wyatt Technology, un viscosimètre Viscostar de Wyatt Technology et un détecteur diffusion de la lumière Minidawn Treos 658 nm de Wyatt Technology. Les analyses ont été réalisées dans le DMF / LiBr.

A l'aide de la mesure du  $\frac{dn}{dC}$  (0,140 mL.g<sup>-1</sup>) du polymère analysé, les masses molaires « vraies » ont pu être déterminées.

## Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA Q50 de TA instruments.

La pesée initiale se fait sous hélium avec un débit de 40 mL.min<sup>-1</sup>. Les analyses peuvent s'effectuer sous hélium ou sous air avec un débit de gaz de 60 mL.min<sup>-1</sup>. Deux méthodes principales ont été utilisées :

- des analyses isothermes.
- des analyses dynamiques avec une montée de la température ambiante jusqu'à 450 °C à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup> (une isotherme à température modérée peut être préalablement effectuée de façon à éliminer toute trace de solvant résiduel).

## Calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry)

L'appareil utilisé pour ces analyses est une DSC 822e de Mettler Toledo. Cette technique a été utilisée pour mettre en évidence les phénomènes de polymérisation des monomères, déterminer les T<sub>g</sub> des différents polymères synthétisés et éventuellement leur caractère cristallin ou semi cristallin. Les analyses ont été réalisées sous argon (80 mL.min<sup>-1</sup>). Une première montée en température est effectuée afin d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon. Les différents phénomènes sont alors caractérisés lors de d'une seconde montée en température, généralement de 20 à 300 °C à une vitesse de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

## Analyse thermomécanique (TMA)

L'appareil utilisé pour les analyses thermomécaniques (ThermoMechanical Analysis, TMA) est un TMA Q400 de TA instruments. Cette technique permet de mesurer les propriétés physiques d'un matériau en fonction de la température. Elle s'applique généralement très bien aux films polymères en mesurant les phénomènes thermiques qui les caractérisent (transition vitreuse, fusion, dilatation thermique...). L'appareil est utilisé en mode pénétration en appliquant une force de 0,1 N sur la surface d'un échantillon de film et mesure la différence d'épaisseur du matériau. La montée en température appliquée est de 5°C.min<sup>-1</sup> sous azote

(50 mL.min<sup>-1</sup>) sur une gamme allant de l'ambiante à 350 °C. Les analyses sont généralement effectuées lors d'un deuxième scan.

### Analyse mécanique dynamique (DMA, Dynamic Mechanical Analysis)

La DMA est un instrument d'analyse thermique dynamique destiné à l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques d'un matériau viscoélastique. L'appareil utilisé est un Q800 V20.9 Build 27 de TA instruments. Une éprouvette de forme carrée (5 mm par 5 mm) est soumise à des sollicitations successives correspondant à sa déformation longitudinale de 0,05 % à la fréquence de 1 Hertz. Après une isotherme à 35 °C destinée à stabiliser l'échantillon, les mesures ont été effectuées sous flux d'azote sur une gamme de températures allant de 35 à 300 °C à une vitesse de 3 °C.min<sup>-1</sup>.

La mesure de la force nécessaire à la déformation permet de suivre l'évolution du module de conservation ( $G'$ ) et du module de perte ( $G''$ ) d'un matériau. Le rapport de ces deux valeurs correspond au facteur d'amortissement ( $\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}$ ).

La température pour laquelle la courbe de  $\tan(\delta)$  atteint son maximum correspond à un phénomène de relaxation mécanique caractéristique du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique d'un matériau. La  $T_\alpha$  déterminée par cette méthode dépend notamment de la fréquence des sollicitations et est généralement plus élevée (de quelques degrés à quelques dizaine de degrés) que la  $T_g$  qui pourrait être déterminée par DSC.

### Mesure de conductivité

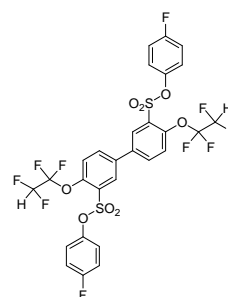
Les mesures de conductivité ont été réalisées par spectrométrie d'impédance avec une cellule de mesure Fumatech<sup>®</sup> MK 3 équipée d'un potentiostat Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 600<sup>TM</sup> de Gamry Instruments. Les conductivités ont été mesurées sur des échantillons d'une taille de 1,5 par 4,5 cm à 80 et 90 °C et avec une humidité relative de 100 %.

## Chromatographie phase liquide

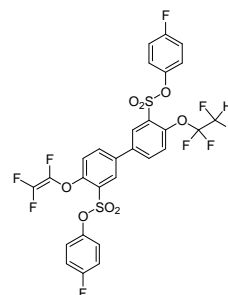
Une chromatographie en phase liquide couplée avec un spectromètre de masse (HPLC / MS) a permis l'identification des impuretés hydrogénées. L'HPLC / MS utilisée est un modèle Agilent 1 200 series équipée d'un dégazeur G1322A, d'une pompe quaternaire G1311A, d'une colonne Poroshell 120EC-C18 (50 mm), d'un détecteur UV G1365D (longueur d'onde de détection d'analyse : 280 nm) couplée avec un spectromètre de masse G1978A source multi-mode.

La séparation se fait en 5 minutes en mode isocratique (35 %  $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{OAc}$  / 65 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), avec un débit de  $0,5 \text{ ml.min}^{-1}$  ( $T_{\text{four}} = 40^\circ\text{C}$ ). Les substances analysées sont ionisées (Electrospray - Scan négatif – Fragmenteur : 100 eV). Le détecteur permet l'identification de substances d'un m/z allant de 300 à  $800 \text{ g.mol}^{-1}$ .

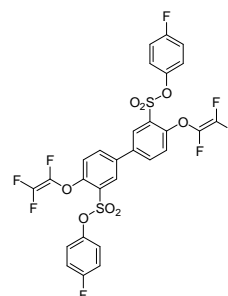
Temps de rétention : composé di- $\text{CF}_2\text{H}$  : 2,69 min



composé mono- $\text{CF}_2\text{H}$  : 2,9 min



monomère souhaité : 3,09 min



## II. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES CONTENANT DES FONCTIONS TFVE

### Synthèse du 4,4'-bis-2-bromo-tétrafluoroéthoxy biphenyle

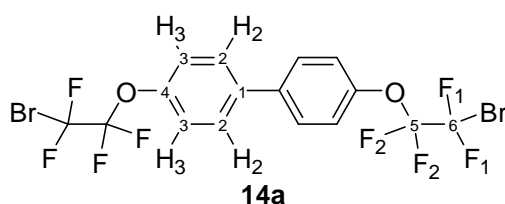
Le DMSO utilisé lors ces réactions est préalablement distillé et conservé sur tamis moléculaire.

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, 11,85 g (63 mmol) de 4,4'-dihydroxybiphényle sont introduits dans 80 mL d'une solution de méthanolate de potassium (126 mmol, 2 équivalents) dans le méthanol titrée à  $1,575 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le mélange est chauffé à reflux pendant 4 heures, puis le solvant est évaporé. Le produit est ensuite séché une nuit à l'étuve sous vide à  $160^\circ\text{C}$ .

Dans un réacteur hermétique muni d'une sonde de température, d'une canule d'injection équipée d'une vanne et d'un septum, d'un robinet de décompression et d'un barreau aimanté, le phénate obtenu et 50 mL de DMSO sont introduits. Une fois le réacteur fermé, il est refroidi dans un mélange eau - glace. Lorsque la température atteint  $18^\circ\text{C}$ , 17 mL (143 mmol, 2,3 équivalents) de DBTFE sont ajoutés lentement dans le réacteur à l'aide d'une seringue. La réaction est exothermique et l'ajout est fractionné de façon à ce que la température à l'intérieur du réacteur reste inférieure à  $20^\circ\text{C}$ . Une fois l'injection terminée et la température du réacteur revenue à température ambiante, le réacteur est progressivement chauffé à  $50^\circ\text{C}$ .

Après 15 heures de réaction, le réacteur est refroidi puis dépressurisé avec le robinet prévu à cet effet. Après précipitation dans 200 mL d'eau déminéralisée, le produit est extrait plusieurs fois avec du diéthyléther. Les différentes phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées à l'évaporateur rotatif.

Le produit brut est ensuite purifié sur une colonne de silice en le dissolvant dans un minimum d'acétate d'éthyle et en utilisant l'éther de pétrole comme éluant. Le rendement est de 46 %.



RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 188 MHz) :  $\delta$  (ppm) = - 70,15 (t,  $\text{F}_1$ ,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 5,6$  Hz) ; - 85,29 (t,  $\text{F}_2$ ,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_1} = 5,6$  Hz)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7,82 (d,  $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{H}-\text{H}} = 8$  Hz) ; 7,43 (d,  $\text{H}_3$ ,  $J_{\text{H}-\text{H}} = 8$  Hz)

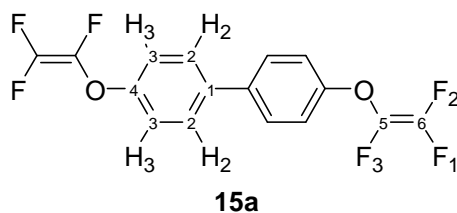
RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 50 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 147,66 ( $\text{C}_4$ ) ; 137,92 ( $\text{C}_1$ ) ; 128,73 ( $\text{C}_2$ ) ; 121,92 ( $\text{C}_3$ )

### Synthèse du 4,4'-bis-trifluorovinyloxybiphényle

Le zinc utilisé lors de cette étape est préalablement activé par un traitement à l'acide chlorhydrique 0,1 M pendant une minute. Le zinc est alors filtré puis rincé abondamment à l'eau, puis au méthanol et enfin à l'éther diéthylique. La poudre de zinc ainsi traitée est séchée 12 heures sous vide à 160 °C.

L'acétonitrile utilisé est anhydre. Une pointe de spatule de NaH est ajoutée au solvant sous agitation. L'acétonitrile pur est ensuite obtenu par distillation de ce mélange.

Dans un ballon de 100 mL équipé d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote et d'une agitation magnétique, sont introduits 8,24 g (15,15 mmol) de 4,4'-bis-2-bromo-tétrafluoroéthoxy biphényle (**14a**) préalablement séchés sous vide à 60 °C. 3 g (45 mmol, 3 équivalents) de zinc en poudre et 50 mL d'acétonitrile (afin d'être à 20 % en masse) sont ajoutés. Le mélange est alors porté à reflux (température du bain à 110 °C). L'avancement de la réaction est suivi par RMN du fluor toutes les 24 heures. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est filtré sur Celite afin d'éliminer le zinc résiduel. La Celite est rincée plusieurs fois avec de l'éther diéthylique. 200 mL d'eau déminéralisée sont ajoutés au filtrat et le 4,4'-bis-trifluorovinyloxybiphényle est extrait à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont ensuite rassemblées, séchées avec du sulfate de sodium, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit brut obtenu est ensuite purifié sur une colonne de gel de silice avec de l'éther de pétrole comme éluant. Le rendement est de 60 %.



RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 188 MHz) :  $\delta$  (ppm) = - 118,48 (dd,  $\text{F}_1$ ,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 97,8$  Hz,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_3} = 56,4$  Hz) ; - 126,36 (dd,  $\text{F}_2$ ,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_1} = 97,8$  Hz,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_3} = 109$  Hz) ; - 134,20 (dd,  $\text{F}_3$ ,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_2} = 109$  Hz,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_1} = 56,4$  Hz)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7,72 (d,  $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{H-H}} = 8$  Hz) ; 7,36 (d,  $\text{H}_3$ ,  $J_{\text{H-H}} = 8$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 153,74 ( $\text{C}_4$ ) ; 136,11 ( $\text{C}_1$ ) ; 128,61 ( $\text{C}_2$ ) ; 116,12 ( $\text{C}_3$ )

## Autres monomères

Les monomères bis-TFVE (6F-TFVE (**15b**), bisS-TFVE (**9**) et Cardo-TFVE (**15c**)), le monomère tris-TFVE (le 1,1,1-tris(4-trifluorovinyléthoxy-phényl)éthane (**30**)) et le précurseur monofonctionnel (4-trifluorovinyléthoxy-acétophénone (**26**)) sont obtenus en deux étapes selon des protocoles identiques aux deux derniers décrits à partir des composés phénoliques correspondant.

## Synthèse du 1,3,5-tri-(4-trifluorovinyléthoxyphényl)-benzène

Dans un ballon monocol de 25 mL muni d'un bouchon à jupe et d'une agitation magnétique, 0,1693 g (7,838 mmol, 1 équivalent) de 4-trifluorovinyléthoxy-acétophénone (**26**), 1,25 mL d'éthanol anhydre (solide à 15%) sont introduits.

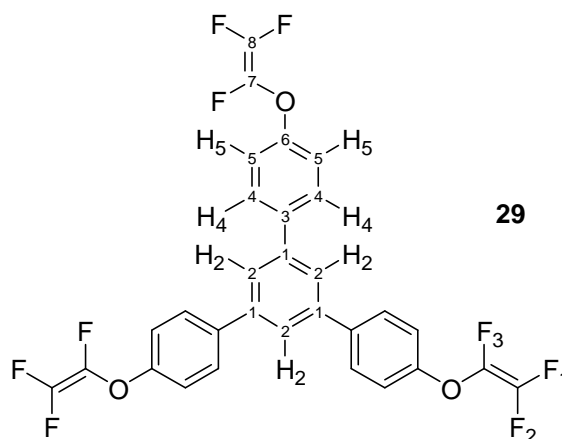
Une fois le produit dissous, 90,2  $\mu\text{L}$  (7,838 mmol, 1 équivalent) de  $\text{SiCl}_4$  sont ajoutés à la seringue.

Après 12 heures à température ambiante, 56,9  $\mu\text{L}$  (7,838 mmol, 1 équivalent) de  $\text{SOCl}_2$  sont ajoutés au mélange. Le mélange est alors chauffé à 50  $^\circ\text{C}$  pendant une heure puis refroidi à



température ambiante. La solution obtenue est violette, 5 mL d'eau déminéralisée y sont ajoutés. La solution se trouble et se décolore progressivement. Le produit est ensuite extrait au dichlorométhane.

Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur plaque préparative. Le produit obtenu a été caractérisé par RMN multi-noyaux.



RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 376 MHz) :  $\delta$  (ppm) = - 118,11 (dd,  $\text{F}_1$ ,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 97,6$  Hz,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_3} = 56,2$  Hz) ; - 126,12 (dd,  $\text{F}_2$ ,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_1} = 97,6$  Hz,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_3} = 108,5$  Hz) ; - 133,98 (dd,  $\text{F}_3$ ,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_2} = 108,5$  Hz,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_1} = 56,2$  Hz)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 7,95 (d,  $\text{H}_4$ ,  $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 8,7$  Hz) ; 7,88 (s,  $\text{H}_2$ ) ; 7,41 (d,  $\text{H}_5$ ,  $J_{\text{H}_5-\text{H}_4} = 8,7$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 100 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 154,57 ( $\text{C}_6$ ) ; 140,98 ( $\text{C}_1$ ) ; 137,63 ( $\text{C}_3$ ) ; 129,71 ( $\text{C}_4$ ) ; 124,89 ( $\text{C}_2$ ) ; 116,60 ( $\text{C}_5$ )

### 4,4'-bis-trifluorovinyloxy-2,2'-bis-chlorosulfonyl-biphénylesulfone

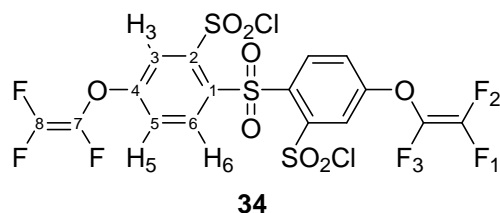
L'éther diéthylique utilisé pour cette réaction est anhydre. Il a été filtré sur alumine basique, puis distillé en présence de sodium métallique et de benzophénone.

Dans un ballon tricol de 50 mL bien sec, équipé d'une agitation mécanique, d'un système permettant de se placer en milieu inerte (azote), d'une sonde de température et d'un septum, 1,931 g (4,71 mmol) de 4,4'-bis-trifluorovinyloxy-biphénylesulfone (**9**) préalablement séché sous vide à 60 °C est introduit. Le montage est mis sous atmosphère inerte en faisant plusieurs purges vide / azote. A l'aide d'une seringue, 24 mL d'éther diéthylique anhydre sont introduits. Le tricol est alors plongé dans un bain d'acétone refroidi à l'azote liquide jusqu'à ce qu'on atteigne une température à l'intérieur du système inférieure à - 70 °C. A l'aide d'une seringue, 5 mL (9,5 mmol, 2 équivalents) de <sup>t</sup>BuLi dissous dans l'hexane à 1,9 mol.L<sup>-1</sup> sont ajoutés goutte à goutte en veillant à ce que la température ne dépasse pas les - 70 °C. La couleur de la solution devient orange. Le mélange est laissé 2 heures sous agitation en maintenant une température entre - 50 et - 80 °C.

Un second tricol de 50 mL équipé d'une agitation mécanique, d'une entrée d'azote, d'une sonde de température et d'un septum est placé sous atmosphère inerte par plusieurs purges vide / azote. 2 mL d'éther diéthylique puis 1 mL (11,3 mmol, 2,4 équivalents) de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y sont introduits à l'aide d'une seringue. En plongeant le tricol dans un bain d'acétone refroidi avec de l'azote liquide, le mélange est refroidi à - 80°C. Une canule double est alors placée entre les deux ballons à travers les septums. Grâce à la pression d'un léger courant d'azote, la solution du premier ballon contenant le lithien est transvasée dans le second ballon au goutte à goutte. Au cours de cette étape, la température doit être maintenue entre - 60 et - 80 °C. La coloration orange disparaît lors de l'ajout. Le mélange est agité 1 heure à - 60 °C, puis la température est progressivement ajustée à - 30 °C. A la fin de la réaction, 1 mL d'isopropanol est ajouté au mélange afin d'éliminer l'excès de lithien.

20 mL d'eau déminéralisée sont ensuite ajoutés au mélange. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées, séchées avec du sulfate de sodium, filtrées et le solvant est évaporé.

Une chromatographie sur silice est réalisée avec un mélange éther de pétrole / acétate d'éthyle 98 / 2. 720 mg du produit (25 %) attendu sont récupérés.



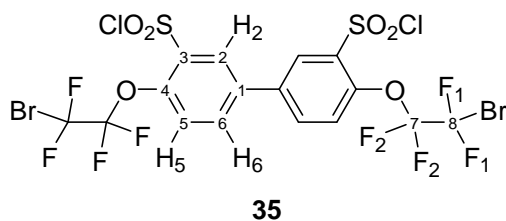
RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 188 MHz) :  $\delta$  (ppm) = - 115,64 (dd,  $\text{F}_1$ ,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 93$  Hz,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_3} = 58$  Hz) ; - 123,62 (dd,  $\text{F}_2$ ,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_1} = 93$  Hz,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_3} = 109$  Hz) ; - 136,39 (dd,  $\text{F}_3$ ,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_2} = 109$  Hz,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_1} = 58$  Hz)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8,40 (d,  $\text{H}_6$ ,  $J_{\text{H}_6-\text{H}_5} = 9$  Hz) ; 7,80 (d,  $\text{H}_3$ ,  $J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 2,2$  Hz) ; 7,67 (dd,  $\text{H}_5$ ,  $J_{\text{H}_5-\text{H}_6} = 9$  Hz,  $J_{\text{H}_5-\text{H}_3} = 2,2$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 158,79 ( $\text{C}_4$ ) ; 135,34 ( $\text{C}_6$ ) ; 133,85 ( $\text{C}_2$ ) ; 133,53 ( $\text{C}_1$ ) ; 119,66 ( $\text{C}_5$ ) ; 115,50 ( $\text{C}_3$ )

### Synthèse du 4,4'-bis-(2-bromo-tétrafluoroéthoxy)-3,3'-bis-(chlorosulfonyl)-biphényle (composé 35)

Dans un ballon de 250 mL muni d'une agitation magnétique sont introduits 18,32 g (33,68 mmol) de 4,4'-bis-(2-bromo-tétrafluoroéthoxy)-biphényle (**14a**) dissous dans 57 mL de chloroforme (22 % en masse). Le mélange est refroidi dans un bain de glace. 74 mL (1,11 mol) d'acide chlorosulfonique sont ajoutés goutte à goutte avec une ampoule de coulée. Après 15 heures de réaction à température ambiante, le milieu réactionnel est chauffé à 40 °C pendant 48 heures. Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est ajouté goutte à goutte dans 400 mL d'eau déminéralisée glacée. Le produit est ensuite extrait avec du chloroforme. Les phases organiques sont alors rassemblées, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et le solvant est évaporé. Le solide marron obtenu est purifié par recristallisation dans le chloroforme. 18,11 g (24 mmol) d'un solide blanc pur sont obtenus (rendement de 73 %).



RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 188 MHz) :  $\delta$  (ppm) = - 68,09 (t,  $\text{F}_1$ ) ; - 82,55 (t,  $\text{F}_2$ )

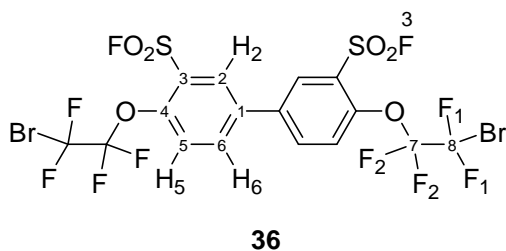
RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8,06 (d,  $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{H}_2-\text{H}_6} = 2,2$  Hz) ; 7,69 (dd,  $\text{H}_6$ ,  $J_{\text{H}_6-\text{H}_5} = 8,6$  Hz,  $J_{\text{H}_6-\text{H}_2} = 2,2$  Hz) ; 7,43 (d,  $\text{H}_5$ ,  $J_{\text{H}-\text{H}} = 8,6$  Hz)

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 50 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 144,72 ( $\text{C}_4$ ) ; 140,54 ( $\text{C}_1$ ) ; 136,09 ( $\text{C}_3$ ) ; 128,17 ( $\text{C}_2$ ) ; 127,28 ( $\text{C}_6$ ) ; 121,27 ( $\text{C}_5$ )

### Synthèse du 4,4'-bis-(2-bromo-tétrafluoroéthoxy)-3,3'-bis-(fluorosulfonyl)-biphényle

Dans un ballon de 250 mL équipé d'une agitation magnétique, 12,19 g (16,45 mmol) de composé **35**, 7,72 g (131,6 mmol, 8 équivalents) de fluorure de potassium et 70 mL d'acétonitrile sont introduits. Le mélange est porté à reflux pendant 8 heures, puis il est filtré sur Celite. Après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le solide obtenu est purifié par recristallisation dans le chloroforme. Une filtration à chaud est nécessaire pour éliminer les éventuels sels de potassium restants. Plusieurs recristallisations peuvent être réalisées.

5,12 g (7,23 mmol) d'un solide blanc pur sont obtenus (rendement de 43 %).



RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 188 MHz) :  $\delta$  (ppm) = + 60,40 (s,  $\text{F}_3$ ) ; - 70,36 (t,  $\text{F}_1$ ) ; - 84,94 (t,  $\text{F}_2$ )

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8,53 (d,  $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{H}_2-\text{H}_6} = 2,2$  Hz) ; 8,42 (dd,  $\text{H}_6$ ,  $J_{\text{H}_6-\text{H}_5} = 8,8$  Hz,  $J_{\text{H}_6-\text{H}_2} = 2,2$  Hz) ; 7,99 (d,  $\text{H}_5$ ,  $J_{\text{H}_5-\text{H}_6} = 8,8$  Hz)

### Synthèse du 4,4'-bis-(2-bromo-tétrafluoroéthoxy)-3,3'-bis-(sulfonate de 2,2-diméthylpropane)-biphényle

Dans un ballon de 100 mL équipé d'une agitation magnétique, 2,3 g (25,8 mmol, 2,2 équivalents) d'alcool néopentylique, 0,27 g (2,3 mmol, 0,2 équivalent) de DABCO et 10 mL de dichlorométhane sont introduits. Le ballon est refroidi dans un bain de glace, puis 3,2 mL (24 mmol, 2 équivalents) de triéthylamine sont ajoutés.

Dans un bécher, 8,7 g (11,7 mmol, 1 équivalent) de composé **35** sont dissous dans 25 mL de dichlorométhane. Cette solution est alors ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel.

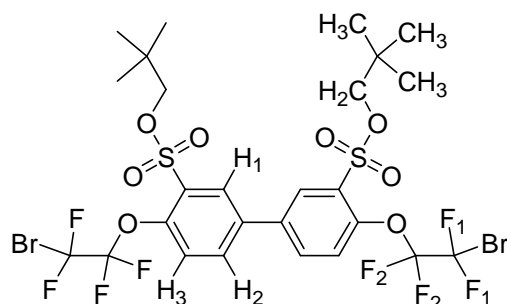
La réaction est suivie par RMN du fluor. Après plusieurs jours de réaction et plusieurs ajouts de triéthylamine, l'avancement de la réaction stagne à 60 %.

La phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau pour éliminer le DABCO et de la triéthylamine résiduels, puis elle est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé.

Le produit brut est lavé par percolation sur silice avec un mélange éther de pétrole / acétate d'éthyl 90/10 comme éluant. Une seconde réaction selon le même protocole est ensuite nécessaire pour que la protection des groupements chlorure de sulfonyl soit quasi quantitative.

Le produit est extrait par le dichlorométhane et la phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée. Puis elle est séchée, filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est ensuite mis à sécher sous cloche à 80 °C pendant 24 heures.

Le produit est recristallisé dans le chloroforme. 2,41 g (2,7 mmol) d'une poudre blanche sont obtenus (un rendement de 23 %).

**39**

RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 188 MHz) :  $\delta$  (ppm) = - 69,65 (t,  $\text{F}_1$ ) ; - 84,19 (t,  $\text{F}_2$ )

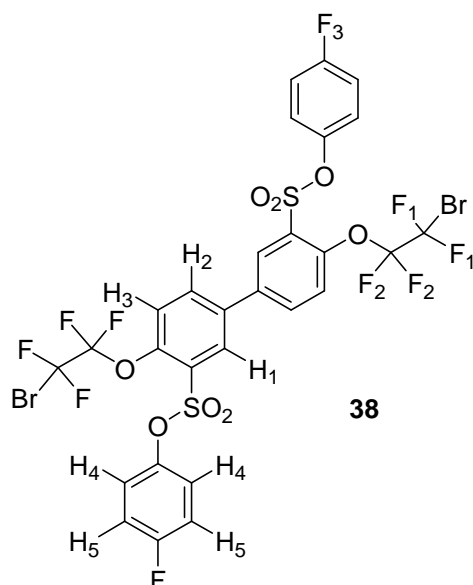
RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8,315 - 8,278 (m, 4H,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_1$ ) ; 7,86 (d, 2H,  $\text{H}_3$ ,  $J_{\text{H}_3-\text{H}_2}$  = 8,8 Hz) ; 3,829 (s, 4H,  $-\text{CH}_2$ ) ; 0,878 (s, 18H,  $-\text{CH}_3$ )

### Synthèse du 4,4'-bis-(2-bromo-tétrafluoroéthoxy)-3,3'-bis-(sulfonate de 4-fluorophényle)-biphényle

Dans un ballon de 100 mL équipé d'une agitation magnétique, 3,49g (30,8 mmol, 2,2 équivalents) de 4-fluorophénol, 0,32g (2,8 mmol, 0,2 équivalents) de DABCO et 12 mL de dichlorométhane sont introduits. Le ballon est refroidi dans un bain de glace, puis 3,8 mL (28 mmol, 2 équivalents) de triéthylamine y sont ajoutés.

Dans un bécher, 10,39 g (14 mmol, 1 équivalent) de composé **35** sont dissous dans 25 mL de dichlorométhane. Cette solution est alors ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel.

La réaction est suivie par RMN du fluor. Une fois la réaction terminée, la phase organique est lavée plusieurs fois avec de l'eau pour se débarrasser du DABCO et de la triéthylamine résiduels, puis elle est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et le solvant est évaporé. Le solide jaune obtenu est lavé à l'éther de pétrole à chaud. Après filtration, rinçage à l'éther de pétrole et séchage à 80 °C sous vide, 11,46 g (12,8 mmol) d'une poudre blanche sont obtenus (92% de rendement).



RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ , 188 MHz) :  $\delta$  (ppm) = - 70,13 (t,  $\text{F}_1$ ), - 84,48 (t,  $\text{F}_2$ ) ; - 113,97 (s,  $\text{F}_3$ )

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8,25 (dd,  $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 8,8$  Hz) ; 8,105 (d,  $\text{H}_1$ ) ; 7,90 (d,  $\text{H}_3$ ,  $J_{\text{H}_3-\text{H}_2} = 8,8$  Hz) ; 7,309 - 7,111 (m,  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_5$ )

### Synthèse du 4,4'-bis-trifluorovinyloxy-3,3'-bis-(sulfonate de 4-fluorophényle)-biphényle

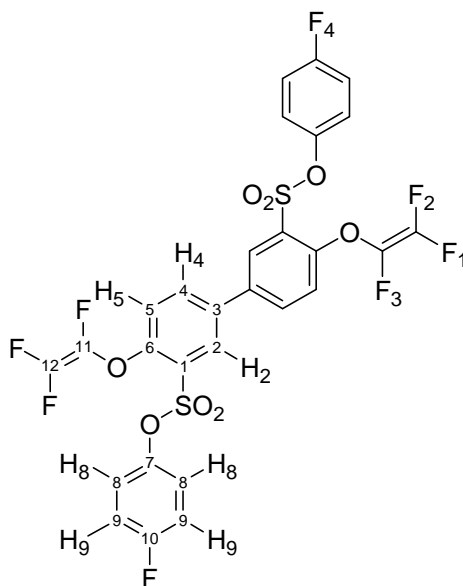
Dans un réacteur hermétique en acier muni d'une sonde de température, d'un robinet de décompression et d'une agitation mécanique, 11,46 g (12,84 mmol, 1 équivalent) de 4,4'-bis-(2-bromo-tétrafluoroéthoxy)-3,3'-bis-(sulfonate de 4-fluorophényle)-biphényle (**38**) préalablement séchés à 130 °C sous vide pendant une nuit, 3 g de zinc activé (44,96 mmol, 3,5 équivalents) et 60 mL d'acétonitrile sont introduits. Après avoir fermé hermétiquement le réacteur, le mélange est placé sous agitation et est chauffé à 110 °C. La réaction est suivie par RMN  $^{19}\text{F}$ .

Une fois la réaction terminée, le mélange est filtré sous pression. Le résidu est rincé plusieurs fois à l'éther diéthylique. 200 mL d'eau déminéralisée sont ensuite ajoutés au filtrat. Le produit est récupéré de ce mélange eau / acétonitrile / éther diéthylique par plusieurs extractions à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de sodium, filtrées et concentrées à l'évaporateur rotatif.

Le produit obtenu, une huile jaune, est d'abord purifié par percolation sur silice en utilisant l'éluant éther de pétrole / acétate d'éthyle (90 : 10). Après cette première purification, 7,9 g

(11,4 mmol) de produit, une poudre blanche, sont obtenus (rendement de 88 %). Celui-ci contient 17 % de fonctions  $\text{CF}_2\text{H}$ .

Une recristallisation de 6 g de produit dans 77 mL d'un mélange hexane : acétate d'éthyle (78 : 22) permet de réduire la proportion de  $\text{CF}_2\text{H}$ . Par plusieurs recristallisations successives, le produit pur est obtenu. L'efficacité des purifications est confirmée par HPLC. Après évaporation du solvant le produit pur est obtenu sous la forme d'un solide blanc.



RMN  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 376 MHz) :  $\delta$  (ppm) = -116,65 (s,  $\text{F}_4$ ) ; -118,16 (dd,  $\text{F}_1$ ,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_2} = 93,1$  Hz,  $J_{\text{F}_1-\text{F}_3} = 58,7$  Hz) ; -126,10 (dd,  $\text{F}_2$ ,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_1} = 93,1$  Hz,  $J_{\text{F}_2-\text{F}_3} = 109,2$  Hz) ; -138,47 (dd,  $\text{F}_3$ ,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_1} = 58,7$  Hz,  $J_{\text{F}_3-\text{F}_2} = 109,2$  Hz)

RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 400 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 8,17 (dd,  $\text{H}_4$ ,  $J_{\text{H}_4-\text{H}_5} = 8,8$  Hz,  $J_{\text{H}_4-\text{H}_2} = 2,4$  Hz) ; 8,03 (d,  $\text{H}_2$ ,  $J_{\text{H}_2-\text{H}_4} = 2,4$  Hz) ; 7,86 (dd,  $\text{H}_C$ ,  $J_{\text{H}_C-\text{H}_B} = 8,4$  Hz,  $J_{\text{H}_C-\text{H}_A} = 1,2$  Hz) ; 7,27 - 7,16 (m,  $\text{H}_D$  et  $\text{H}_E$ )

RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $\text{d}_6$ , 200 MHz) :  $\delta$  (ppm) = 160,84 (d,  $\text{C}_{10}$ ,  $^1J_{\text{C}-\text{F}} = 506$  Hz) ; 151,44 ( $\text{C}_6$ ) ; 145,12 ( $\text{C}_7$ ) ; 136,50 ( $\text{C}_4$ ) ; 135,08 ( $\text{C}_3$ ) ; 130,26 ( $\text{C}_2$ ) ; 124,54 ( $\text{C}_1$ ) ; 123,89 (d,  $\text{C}_8$ ,  $^3J_{\text{C}-\text{F}} = 18$  Hz) ; 117,22 (d,  $\text{C}_9$ ,  $^2J_{\text{C}-\text{F}} = 48$  Hz) ; 117,22 (s,  $\text{C}_5$ )



### III. SYNTHÈSE ET MISE EN ŒUVRE DES MACROMOLÉCULES

#### Synthèse du 4,4'-PFCB en solution

Dans un petit réacteur tubulaire en verre, équipé d'une agitation mécanique, d'une entrée d'azote et d'un système de chauffage, sont introduits 107 mg de 4,4'-bistrifluorovinyloxy-biphényle et 106 mg de NMP (50 % en masse). Le mélange est placé sous agitation et sous atmosphère inerte en purgeant le système par plusieurs cycles vide / azote. Le milieu réactionnel est laissé sous balayage d'azote et est chauffé à 200 °C. La polymérisation est suivie par RMN du fluor. Tant qu'il reste des fonctions TFVE, la réaction est maintenue. Une fois la réaction terminée, la solution obtenue est visqueuse et marron.

La formation d'un film à partir de cette solution se fait par coulée / évaporation sur une plaque de verre.

#### Synthèse d'un copolymère PFCB linéaire sulfoné sous forme ester sulfonique (PFCB32)

Dans un petit réacteur tubulaire en verre, équipé d'une agitation mécanique, d'une entrée d'azote, sont introduits 900 mg de 4,4'-TFVE-SP (1,296 mmol), 953,3 mg de 4,4'-TFVE (2,754 mmol) et 1,85 g de diphenyl éther (50 % en masse). Le mélange est agité sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est chauffé à 250 °C pendant 5 heures dans un four tubulaire adapté.

Le polymère ainsi formé est précipité et abondamment rincé dans l'éther de pétrole. Après filtration, le polymère obtenu est séché sous vide à 100 °C. Le polymère est mis en solution dans la DMAc (solution à 20 % en poids) et mis en œuvre par coulée / évaporation.

#### Synthèse du PEEK sulfoné

Dans un ballon tricol de 100 mL équipé d'une agitation mécanique, d'une entrée d'azote et d'un Dean Stark surmonté d'un réfrigérant sont introduits 1,1838 g (5,4253 mmol, 0,528 équivalent) de benzophénone difluorée, 2 g (4,8498 mmol, 0,472 équivalent) de

benzophénone difluorée disulfonée, 3.4548 g (10.2751 mmol, 1 équivalent) de 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)biphénol et 4 g (29 mmol, 2.8 équivalents) de  $K_2CO_3$ . 15 mL de DMSO et 15 mL de toluène y sont ajoutés. Le mélange est alors placé sous agitation et est mis à reflux à 145°C afin d'éliminer l'eau par distillation azéotropique. Après 6 heures de chauffage, le Dean Stark est vidé et la température est portée à 170°C pendant 6 à 8 heures. Le milieu réactionnel est dilué en cours de réaction, lorsque la viscosité devient trop importante. En fin de réaction, le mélange est précipité dans l'eau, filtré, broyé, lavé dans du méthanol. Après séchage, un polymère blanc est obtenu. La masse molaire moyenne du polymère est déterminée par SEC dans le DMF. On trouve un  $\overline{Mn}$  de 32 000 g.mol<sup>-1</sup> et un indice de polymolécularité de 1,8.

### Préparation des membranes par coulée / évaporation

Les membranes de polymère sont préparées par coulée / évaporation. Le polymère est dissous dans un solvant approprié (NMP ou DMAc pour les PFCB, NMP pour les sPEEK). Après filtration sous pression (filtre de 45 µm), les solutions obtenues sont étalées à l'aide d'un filmographe (500 µm) sur une plaque de verre préalablement nettoyée. La plaque est alors placée sous atmosphère inerte et est balayée par un léger courant d'argon. Le solvant est évaporé par chauffage selon un cycle thermique précis.

Pour le sPEEK solubilisé dans la NMP et les PFCB linéaires (sulfonés ou non) solubilisés dans la NMP ou la DMAc, la plaque est portée 12 heures à 50 °C, 2 heures à 80 °C, 2 heures à 120 °C puis 2 heures à 180 °C.

Pour la formation des membranes de réseaux PFCB et de SIPN contenant un réseau PFCB, cette étape sert également à terminer la condensation des fonctions TFVE du prépolymère ajouté. Le cycle thermique est donc de 12 heures à 180 °C puis 2 heures à 220 °C.

Après refroidissement, la membrane obtenue est décollée de la plaque de verre en l'immergeant plusieurs heures dans l'eau.

## Déprotection des fonctions sulfoniques sur un polymère

Un mélange à 50% en volume d'une solution de méthanolate de potassium à 1,5 mol.L<sup>-1</sup> dans le méthanol et de NMP est préparé. Le polymère PFCB linéaire contenant des fonctions ester sulfonique que l'on souhaite déprotéger est dissous dans ce solvant et est laissé sous agitation pendant 2 heures. Le polymère est précipité dans l'éther de pétrole. La déprotection est mise en évidence par RMN du fluor. La mise en œuvre par coulée / évaporation de ce polymère peut se faire à partir d'une solution de ce polymère dans la DMAc.

## Acidification des membranes

Les membranes contenant des fonctions sulfoniques sous forme SO<sub>3</sub>K sont acidifiées par immersion dans une solution d'acide sulfurique 2M pendant 12 heures. Les membranes sont ensuite rincées abondamment à l'eau déminéralisée.

## IV. ELABORATION DES RESEAUX

### Synthèse d'un prépolymère (prépolymère B, 4,4'-TFVE : tri-TFVE, 90 : 10)

Dans un tricol de 100 mL équipé d'une entrée de gaz et d'une agitation mécanique, 1,509 g de monomère trifonctionnel, 8,604 g de monomère difonctionnel 4,4'-TFVE (proportion en difonctionnel : 90% en masse) et 10,13 g de NMP (50 % en masse de solvant) sont introduits. Après plusieurs cycles vide / azote, le mélange est placé sous agitation mécanique et sous un balayage d'azote. Le mélange est chauffé à 150 °C pendant 15 minutes, puis à 175 °C. L'avancement de la réaction est suivi par RMN <sup>19</sup>F. La réaction est arrêtée lorsque le taux de conversion des fonctions TFVE atteint environ 70 %. La solution est alors filtrée sous pression avec un filtre en téflon de 45 µm. Le mélange obtenu est homogène et visqueux, de couleur marron.

**Obtention d'un réseau réticulé (PFCB-B, 4,4'-TFVE : tri-TFVE, 90 : 10)**

Une solution à 50 % en masse dans la NMP d'un prépolymère perfluoré dont l'avancement est de l'ordre de 70 % est mise en œuvre par coulée / évaporation en utilisant un filmographe de 500  $\mu\text{m}$ . La plaque est placée sous atmosphère inerte (argon) et est chauffée 12 heures à 180 °C puis 2 heures à 220 °C. Après refroidissement, la membrane obtenue est décollée de la plaque de verre en l'immergeant plusieurs heures dans l'eau.

**Elaboration d'un réseau semi-IPN, le SIPN-B-10 sous forme de membrane (réseau-B : sPEEK, 10 : 90)****1) préparation de la solution de sPEEK**

Le PEEKs utilisé pour l'élaboration des réseaux est un mélange de différents lots de polymère dont la masse molaire en nombre ( $\overline{Mn}$ ) est supérieure à 30 000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Une solution unique à 20 % en masse dans la NMP est préparée et est filtrée sous pression (filtre en téflon de 45  $\mu\text{m}$ ).

**2) Préparation d'une solution du prépolymère B.**

3) 0,387 g de la solution de prépolymère B et 8,726 g de la solution de PEEKs à 20% en masse dans la NMP sont mélangés sous agitation mécanique dans un récipient hermétique pendant 4 heures.

Le mélange est mis en œuvre par coulée / évaporation sur une plaque de verre (sabot de 500  $\mu\text{m}$ ). La plaque est placée sous atmosphère inerte (argon) et est chauffée 12 heures à 180 °C puis 2 heures à 220 °C. Après refroidissement, la membrane obtenue est décollée de la plaque de verre en l'immergeant plusieurs heures dans l'eau.

## V. MESURE DE GONFLEMENT

Les membranes sont mises à sécher sous vide à 110 °C pendant 12 heures. Elles sont ensuite pesées afin de déterminer leur masse sèche ( $m_s$ ) et sont ensuite introduites dans un flacon hermétique rempli d'eau déminéralisée. Les solutions sont mises successivement dans une étuve à 35 °C pendant 2 heures, 55 °C pendant 2 heures, 85 °C pendant 2 heures puis 100 °C pendant 1 heure. Toutes les heures, après avoir essuyé l'eau de surface, les membranes sont pesées à l'état hydraté. La masse de polymère hydraté ( $m_h$ ) permet alors de déterminer le taux de gonflement d'après la relation suivante :

$$G = \frac{(m_h - m_s)}{m_s} \times 100$$

---

# ANNEXES

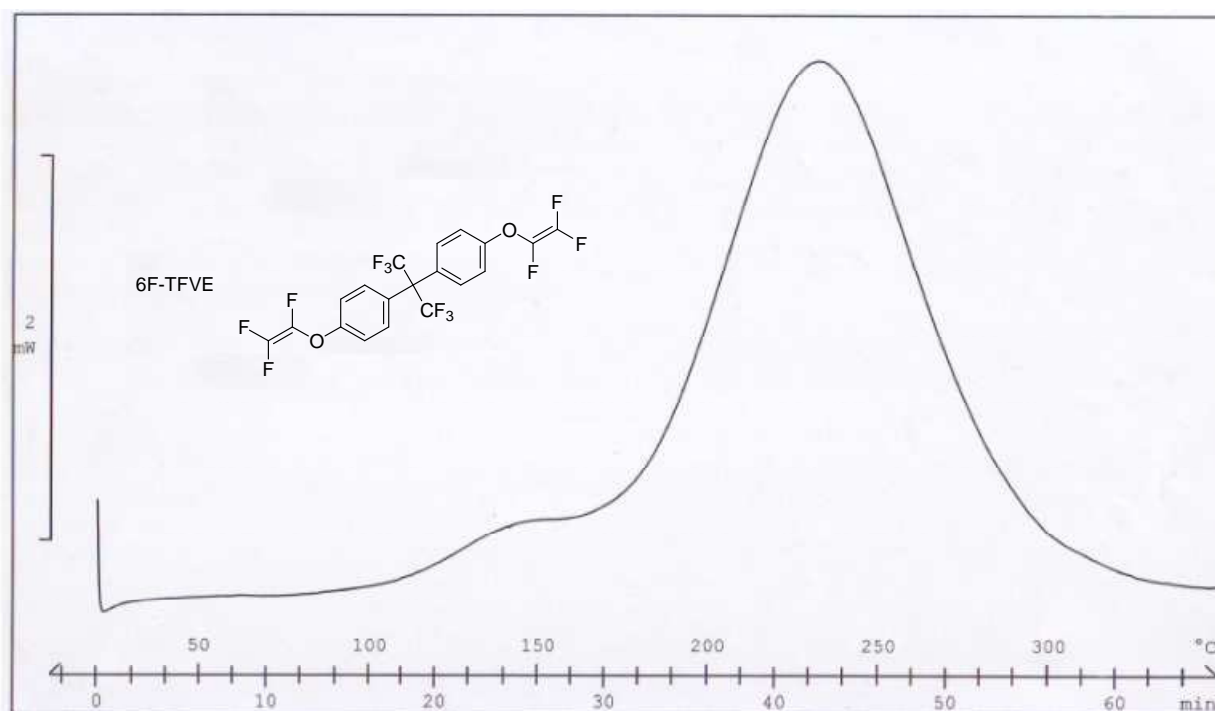
---



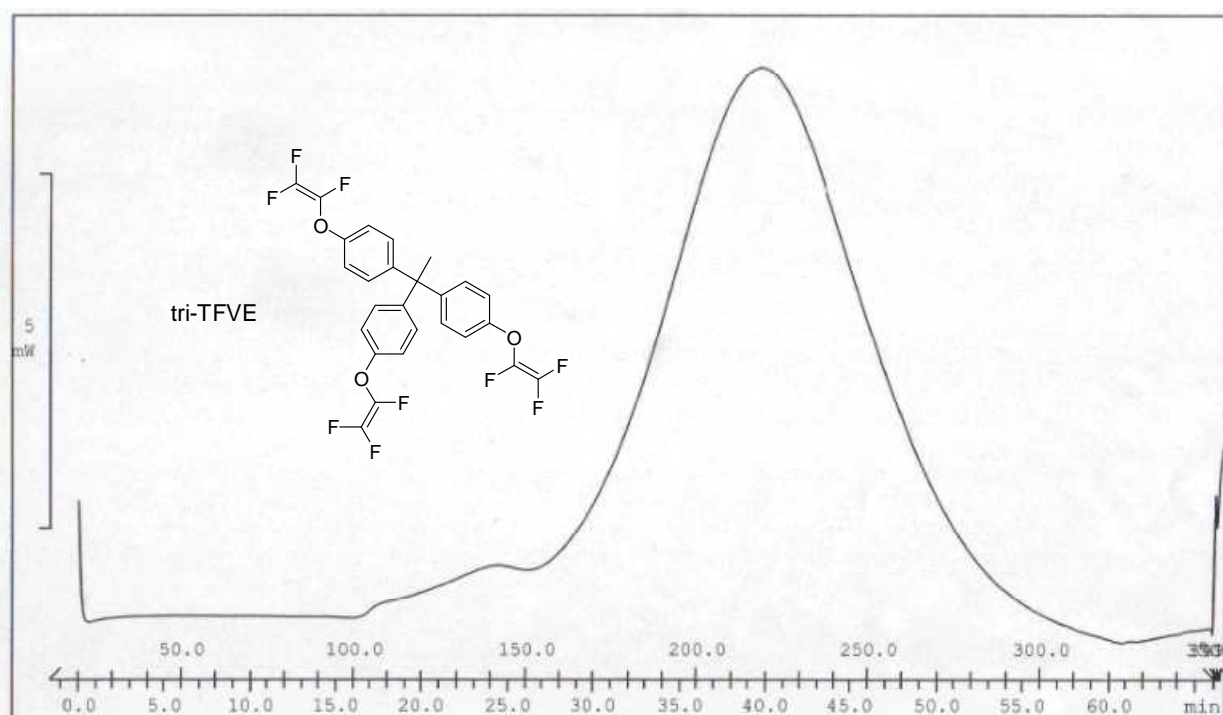
Annexe 1. DSC du 6F-TFVE .....	257
Annexe 2. DSC du tri-TFVE.....	257
Annexe 3. DSC du bisS-TFVE .....	258
Annexe 4. DSC du bisS-TFVE-S .....	258
Annexe 6. DSC du 4,4'-TFVE-SO <sub>2</sub> F .....	259
Annexe 7. DSC du cardo-TFVE .....	259
Annexe 8. Analyse ATG du sPEEK sous sa forme acide sous air.....	260
Annexe 9. TMA du sPEEK sous forme acide.....	260
Annexe 10. DSC du sPEEK sous forme acide .....	261
Annexe 11. DMA du sPEEK sous forme acide .....	261
Annexe 12. DMA du réseau PFCB-A .....	262
Annexe 13. DMA du réseau PFCB-B .....	262



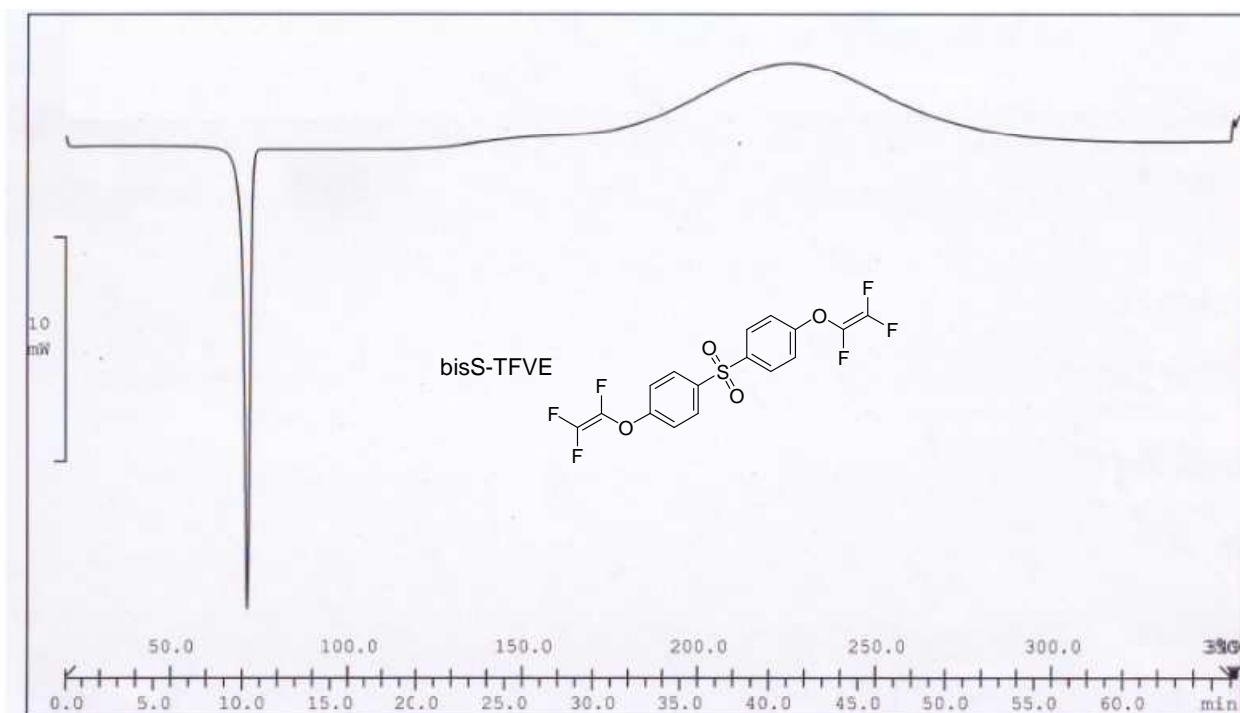




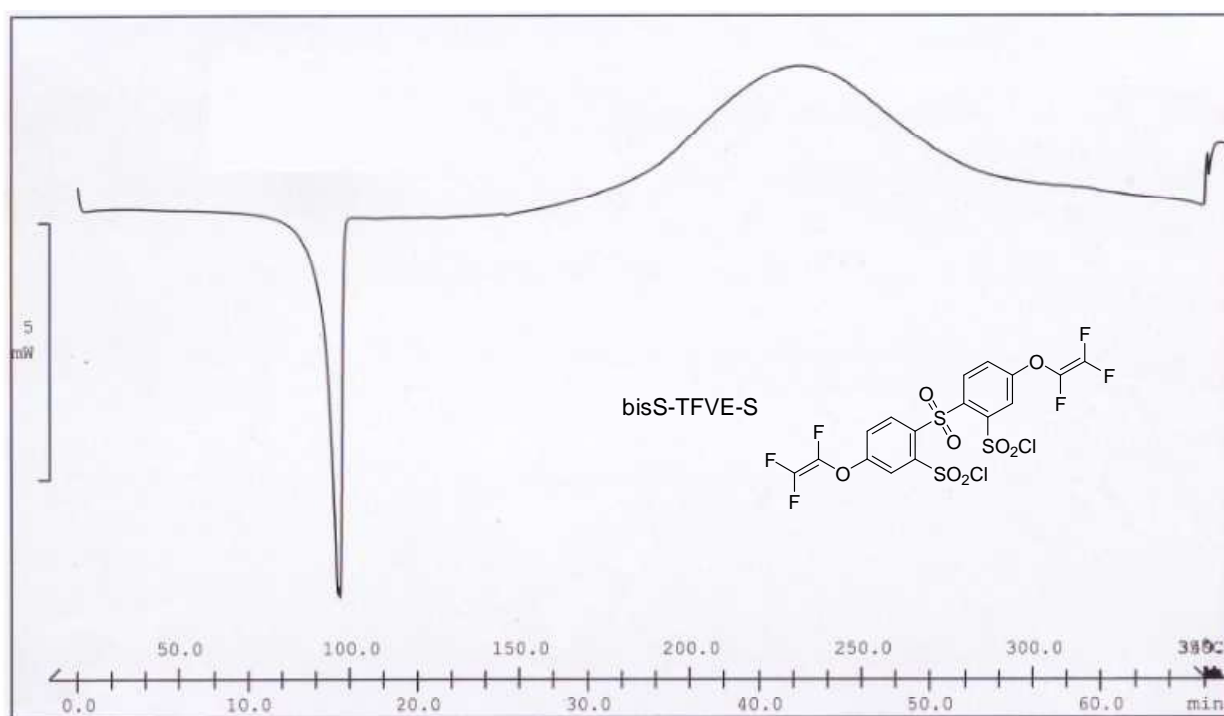
**Annexe 1. DSC du 6F-TFVE**



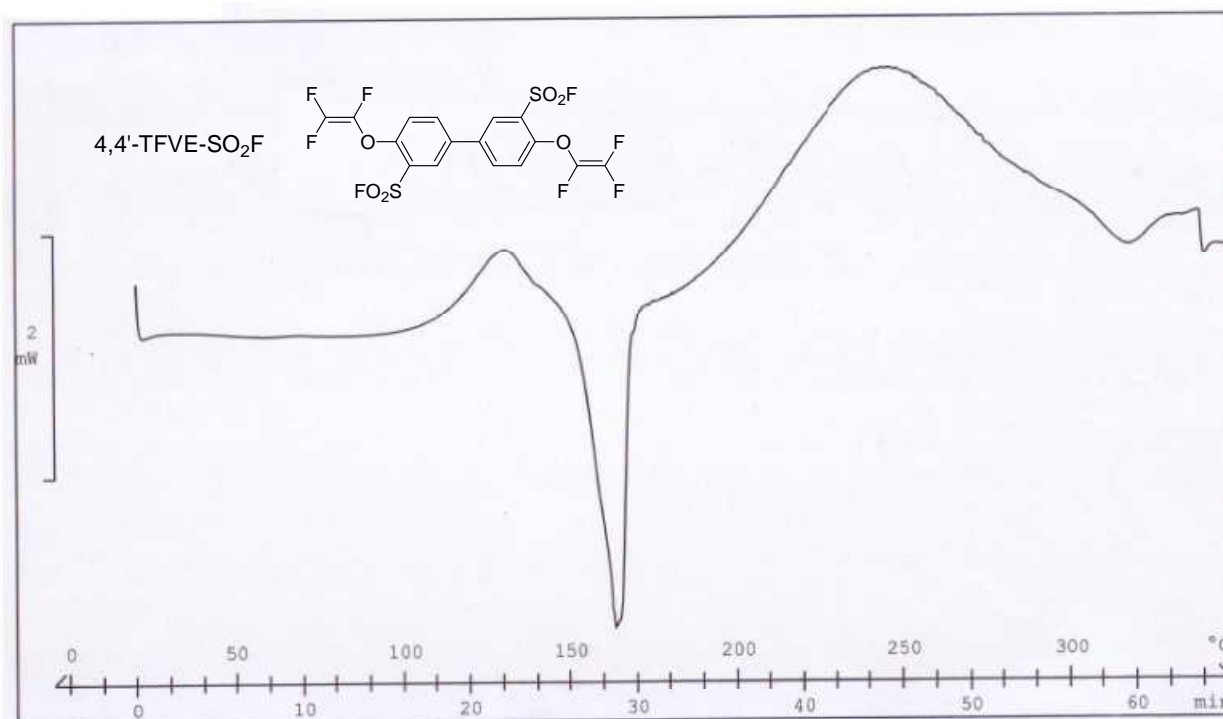
**Annexe 2. DSC du tri-TFVE**



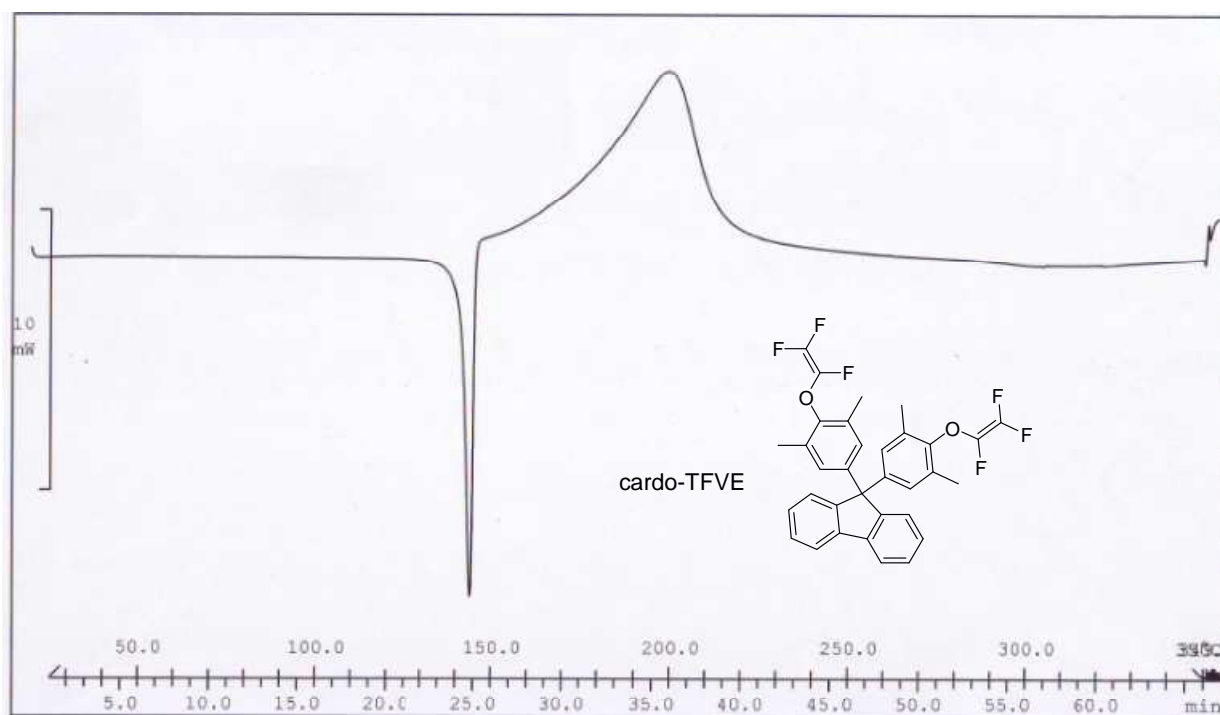
Annexe 3. DSC du bisS-TFVE



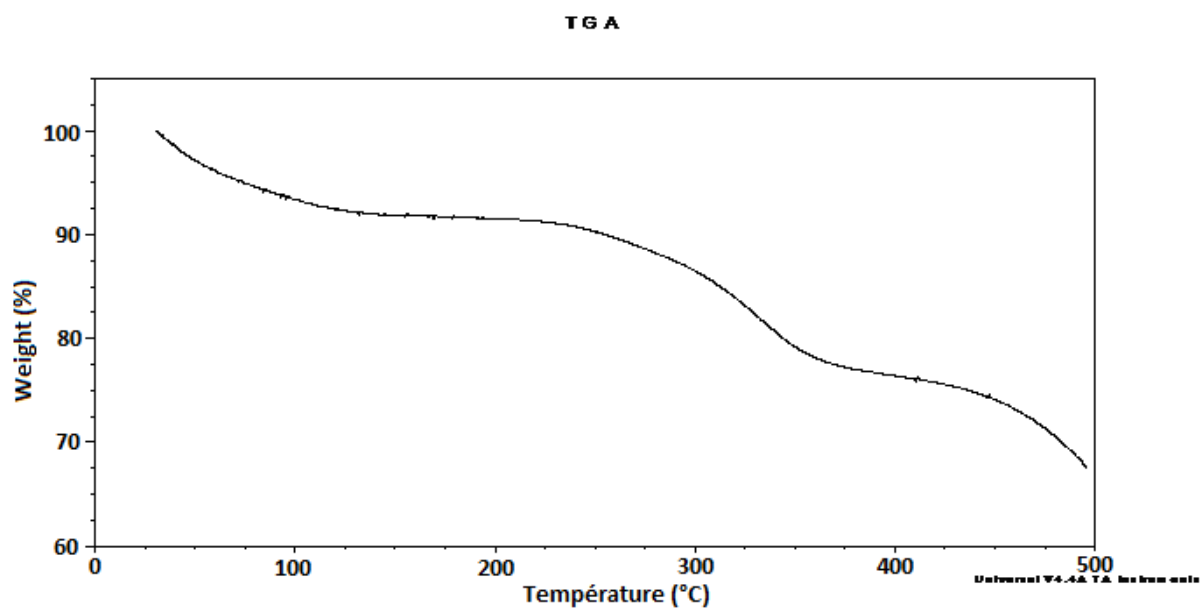
Annexe 4. DSC du bisS-TFVE-S



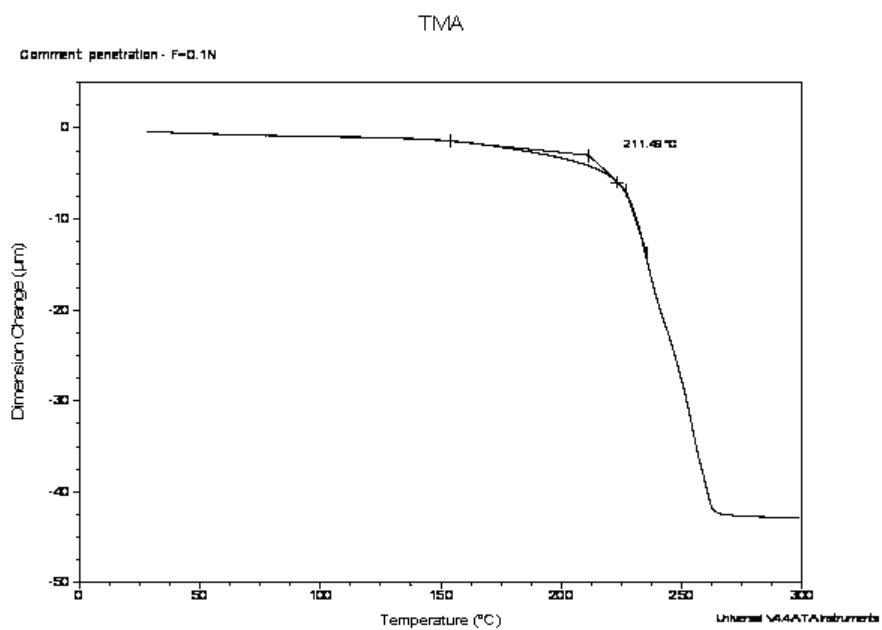
Annexe 5. DSC du 4,4'-TFVE-SO<sub>2</sub>F



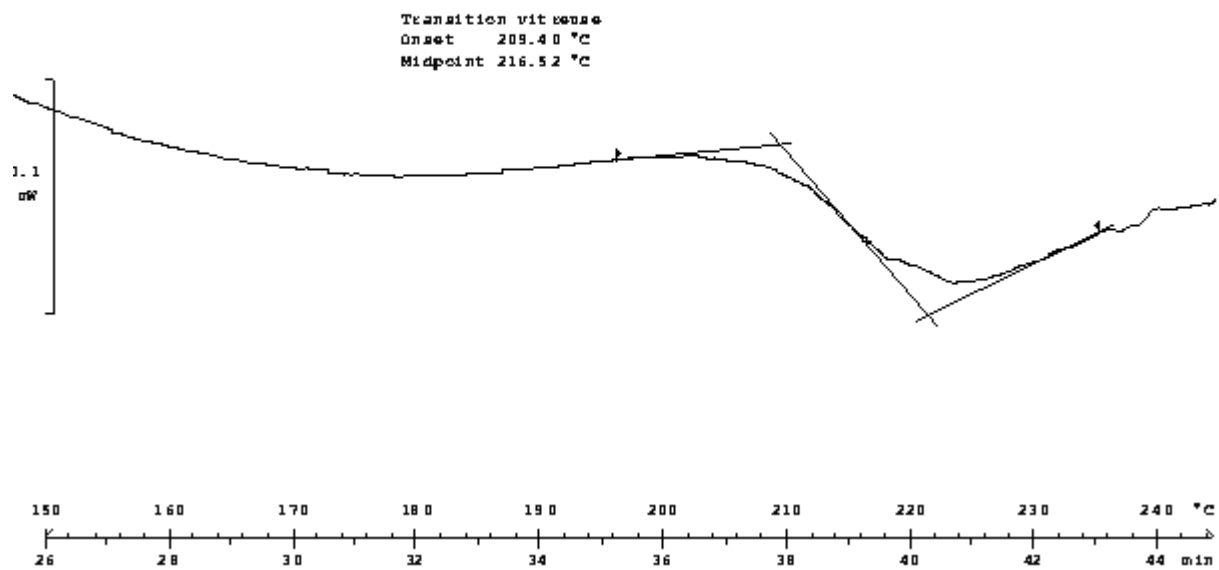
Annexe 6. DSC du cardo-TFVE



**Annexe 7. Analyse ATG du sPEEK sous sa forme acide sous air.**



**Annexe 8. TMA du sPEEK sous forme acide**

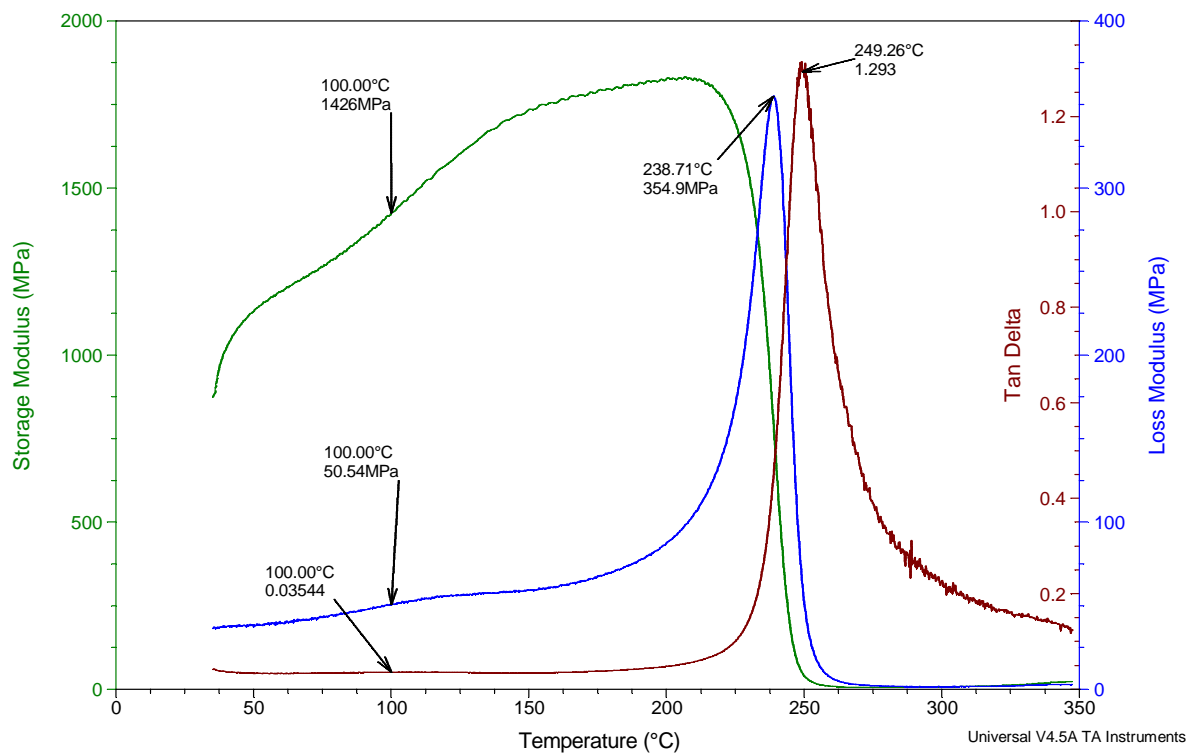


Annexe 9. DSC du sPEEK sous forme acide

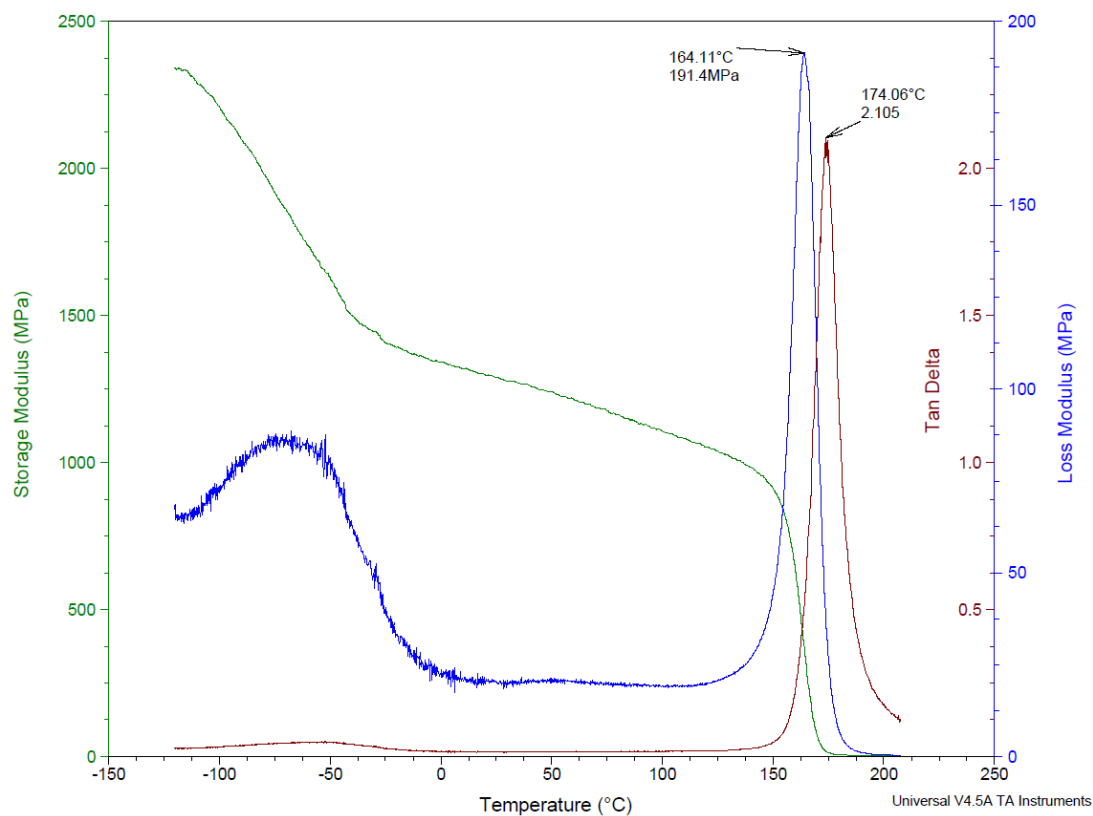
Sample: PEEK-S forme SO<sub>3</sub>H  
Size: 5.0871 x 5.0200 x 0.0430 mm  
Method: Temperature Ramp

DMA

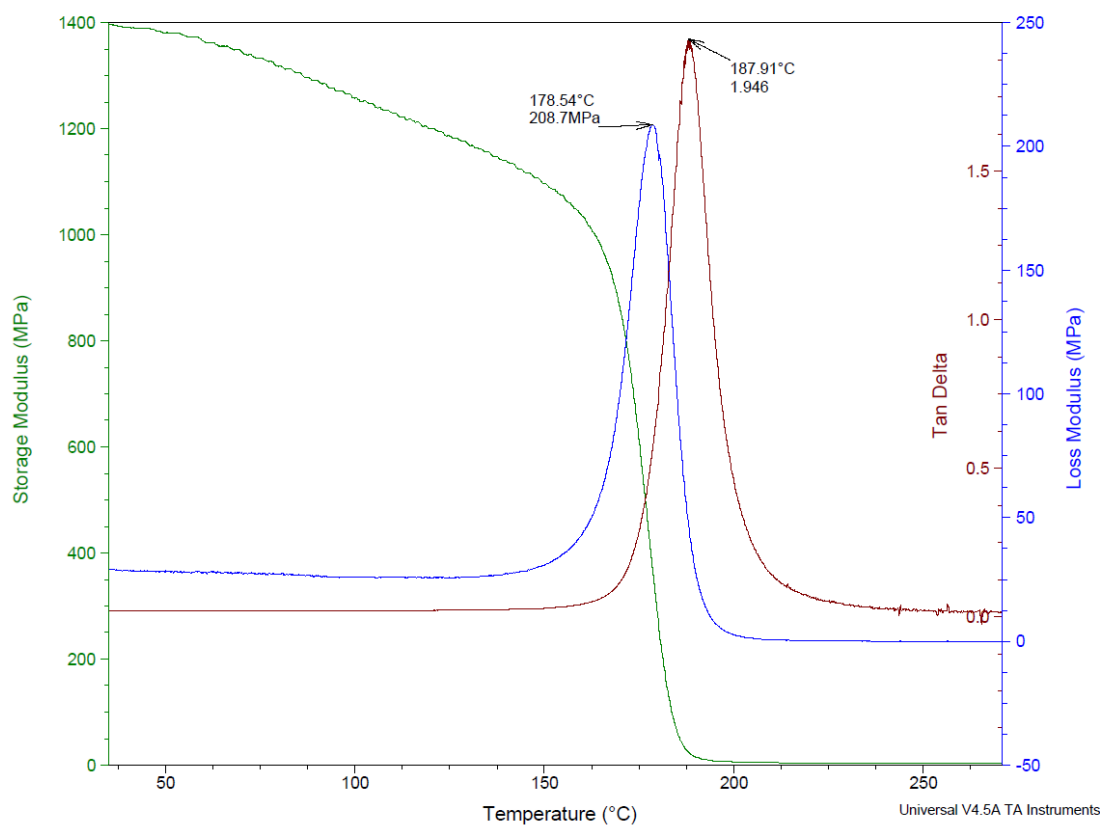
File: C:\...PEEK-S forme SO<sub>3</sub>H analyse  
Operator: VHM  
Run Date: 26-Oct-2012 09:43  
Instrument: DMA Q800 V20.9 Build 27



Annexe 10. DMA du sPEEK sous forme acide



**Annexe 11. DMA du réseau PFCB-A**



**Annexe 12. DMA du réseau PFCB-B**

## Résumé

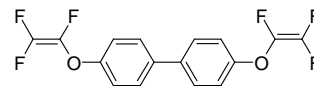
Le travail reporté dans ce manuscrit concerne l'élaboration de matériaux conducteurs protoniques destinés à une application en tant que membrane de PEMFC. L'approche considérée, relativement récente dans ce domaine, consiste à élaborer des réseaux semi-interpénétrés (semi-IPN). Pour ce faire, un polymère linéaire conducteur protonique (un PEEK sulfoné) a été associé à un réseau réticulé fluoré de type poly(aryl éther perfluorocyclobutane) (PFCB). Ces macromolécules sont obtenues par cyclodimérisation thermique de monomères bis et tris-trifluorovinyléther (TFVE). Différentes séries de semi-IPN ont été élaborées en faisant varier la nature du PFCB, le taux de réticulation, le procédé de mise en œuvre et le taux de réseau incorporé au sPEEK. L'ensemble des résultats montre qu'il existe une composition pour laquelle les propriétés de conductivité, de gonflement et de tenue mécanique sont optimales. Une membrane ayant une conductivité de  $155 \text{ mS.cm}^{-1}$  et un gonflement à l'eau deux fois inférieur à celui du sPEEK (dont la conductivité s'élève à  $127 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) a été obtenue grâce à un ajout de 10 % en masse en réseau fluoré. Par ailleurs, l'incorporation dans le réseau PFCB de monomères contenant des fonctions sulfoniques a été envisagée. Un travail important de chimie organique a permis d'obtenir des molécules bis-TFVE comportant des fonctions sulfonées protégées sous forme d'ester sulfonique. La polycondensation directe de ces molécules a permis la synthèse de polymères PFCB linéaires conducteurs protoniques d'une CEI préalablement déterminée.

## Abstract

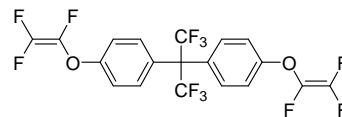
This thesis deals with the conception of proton conducting materials used as PEMFC membrane. The proposed approach is quite new in this application field and is based on the development of semi-interpenetrating networks (semi-IPN). A linear conducting polymer (sulfonated PEEK) was combined with a crosslinked fluorinated network, a poly(aryl ether perfluorocyclobutane) (PFCB). These macromolecules are obtained by thermal cyclodimerization of bis and tris trifluorovinylether monomers (TFVE). Different series of semi-IPN were prepared by changing the PFCB nature, the crosslinking degree, the synthesis process and the proportion of the network added to the sPEEK. The overall results show a specific semi-IPN composition for which the conductivity, the swelling and mechanical strength properties are optimal. A membrane with a proton conductivity of  $155 \text{ mS.cm}^{-1}$  and a limited water swelling (50 % lower than for a sPEEK membrane which exhibits a proton conductivity of  $127 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) is obtained by adding 10 wt-% of fluorinated network. In addition, the incorporation of sulfonated TFVE monomers into the network PFCB has been considered. A significant effort in organic chemistry enabled the synthesis of bis-TFVE molecules containing protected sulfonated functions in a sulfonate ester form. Linear conducting PFCB polymers with a predetermined IEC were obtained by direct copolycondensation of these monomers.



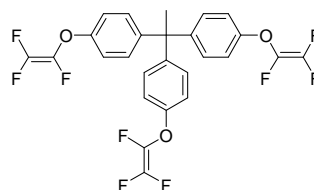
4,4'-TFVE (15a)



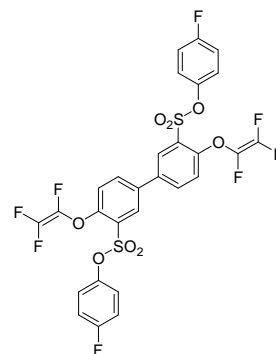
6F-TFVE (15b)



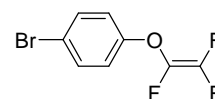
tri-TFVE (30)



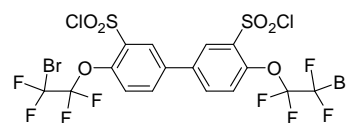
4,4'-TFVE-SP



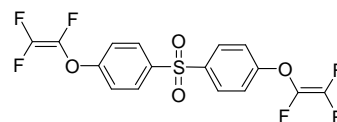
4-TFVE-bromobenzène (11)



Précurseur SO<sub>2</sub>Cl (35)



bisS-TFVE (9)



bisS-TFVE-S (34)

